

## P C T

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)  
[P C T 1 8 条、P C T 規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 99-1045	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 9 9 / 0 6 5 2 2	国際出願日 (日.月.年) 22. 11. 99	優先日 (日.月.年) 20. 11. 98
出願人 (氏名又は名称) 旭化成工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。  
☒ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
 第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

液体媒体に分散された変性光触媒粒子を包含する変性光触媒ゾルであって、該変性光触媒粒子は、光触媒粒子を、モノオキシジオルガノシラン単位、ジオキシオルガノシラン単位、及びジフルオロメチレン単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位を有する化合物から選ばれる少なくとも1種の変性剤化合物を用いて変性処理することによって得られ、特定の平均粒子径を有する変性光触媒ゾル、および該変性光触媒ゾルと機能性物質とを包含する変性光触媒組成物を開示する。また上記変性光触媒ゾル又は変性光触媒組成物を用いて形成される皮膜、被覆された基材からなる機能性複合体、並びに成型体を開示する。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 35/02, C09D 183/04, 5/00, 201/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-183062, A (ジェイエスアール株式会社) 7.7月.1998(07.07.98), 全文(ファミリーなし)	1-4, 6, 14-17, 19-21, 25-36
P, A	JP, 10-337478, A (住友金属工業株式会社) 22.12月.1998(22.12.98), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-36
A	JP, 7-149520, A (ホーヤ株式会社) 13.6月.1995(13.06.95), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-36
A	JP, 9-25123, A (科学技術庁無機材質研究所長) 28.1月.1997(28.01.97), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-36

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.02.00

国際調査報告の発送日

22.02.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝



4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 99-1045	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/06522	International filing date (day/month/year) 22 November 1999 (22.11.99)	Priority date (day/month/year) 20 November 1998 (20.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 35/02, C09D 183/04, 5/00, 201/10		
Applicant ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 17 March 2000 (17.03.00)	Date of completion of this report 15 December 2000 (15.12.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/06522

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/06522

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	5,10-11,18,20-21,23-25,29-30,33-34	YES
	Claims	1-4,6-9,12-17,19,22,26-28,31-32,35-36	NO
Inventive step (IS)	Claims	5,10-11,18,20-21,23-25,29-30,33-34	YES
	Claims	1-4,6-9,12-17,19,22,26-28,31-32,35-36	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-36	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

Document 1: JP, 10-183062, A (JSR Corp.), 7 July, 1998 (07.07.98)

Document 2: JP, 10-183061, A (JSR Corp.), 7 July, 1998 (07.07.98)

#### Claims 1-4 and 6-8

These claims do not appear to be novel since they are described in document 1 cited in the ISR.

Document 1 describes a coating composition containing an organosilane represented by general formula  $(R^1)_nSi(OR^2)_{4-n}$  and a semiconductor sol having an average particle size of, for example, 0.5  $\mu m$  or less and photocatalyst capability. As the organosilane, those having various substituent groups such as epoxy group and isocyanate group as  $R^1$  and  $R^2$  identical to those described in the present application are described (see pages 3 and 4, columns 3-5, paragraphs 6 and 7 of the specification of document 1).

Particularly page 3, column 3, line 30 of the specification describes that an acyl group can be used as  $R^1$ , and line 35 describes that a hydroxyl group can be used as a substituent group in the substituted derivative of  $R^1$ .

#### Claims 14-19, 22, 26-28, 31, 32, 35 and 36

These claims do not appear to be novel since they are described in document 1 cited in the ISR.

Document 1 further describes that, for example, a resin is added. Furthermore, it also describes that a coating composition containing a photocatalyst is used to form a coating film on a member.

#### Claims 1-4, 6-9, 12 and 13

These claims do not appear to be novel since they are described in newly cited document 2.

Document 2 describes a coating composition containing an organosilane represented by general formula  $(R^1)_nSi(OR^2)_{4-n}$ , where  $R^1$  can denote a hydrogen atom, and having a silicon atom directly bonded to hydrogen, and a semiconductor sol having an average particle size of, for example, 0.5  $\mu m$  or less and photocatalyst capability. As the organosilane, those having various substituent groups such as epoxy group and isocyanate group as  $R^1$  and  $R^2$  identical to those described in the present application are described (see pages 3 and 4, columns 3-5, paragraphs 6 and 7 of the specification of document 2).

It is described in the present application that an alkoxy group having 1 to 20 carbon atoms can be used as  $R^1$  of the compound represented by formula (5) in claim 13.

#### Claims 14-19, 22, 26-28, 31, 32, 35 and 36

These claims do not appear to be novel since they are described in newly cited document 2.

Document 2 further describes that, for example, a resin is added. Furthermore, it also describes that a coating composition containing a photocatalyst is used to form a coating film on a member.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/06522

## VI. Certain documents cited

### 1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No.  
Patent No.

Publication date  
(day/month/year)

Filing date  
(day/month/year)

Priority date (valid claim)  
(day/month/year)

\*See supp. sheet

### 2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

Kind of non-written disclosure

Date of non-written disclosure  
(day/month/year)

Date of written disclosure  
referring to non-written disclosure  
(day/month/year)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/06522

Supplemental sheet of Box VI. 1.

Continuation of Box VI. 1.

JP, 2000-17230, A 18.01.00 02.07.98

[E, X]

For example, a coating composition consisting of a photocatalyst sol and an organosilane is described.

JP, 2000-53421, A 22.02.00 07.08.98

[E, X]

A titanium oxide sol using an alkyl silicate as a dispersion stabilizer is described.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



EP



PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 99-1045	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/06522	国際出願日 (日.月.年) 22.11.99	優先日 (日.月.年) 20.11.98
出願人(氏名又は名称) 旭化成工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

液体媒体に分散された変性光触媒粒子を包含する変性光触媒ゾルであって、該変性光触媒粒子は、光触媒粒子を、モノオキシジオルガノシラン単位、ジオキシオルガノシラン単位、及びジフルオロメチレン単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位を有する化合物から選ばれる少なくとも1種の変性剤化合物を用いて変性処理することによって得られ、特定の平均粒子径を有する変性光触媒ゾル、および該変性光触媒ゾルと機能性物質とを包含する変性光触媒組成物を開示する。また上記変性光触媒ゾル又は変性光触媒組成物を用いて形成される皮膜、被覆された基材からなる機能性複合体、並びに成型体を開示する。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B 01 J 35/02, C 09 D 183/04, 5/00, 201/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B 01 J 21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-183062, A (ジェイエスアール株式会社) 7.7月.1998(07.07.98), 全文(ファミリーなし)	1-4, 6, 14-17, 19-21, 25-36
P, A	JP, 10-337478, A (住友金属工業株式会社) 22.12月.1998(22.12.98), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-36
A	JP, 7-149520, A (ホーヤ株式会社) 13.6月.1995(13.06.95), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-36
A	JP, 9-25123, A (科学技術庁無機材質研究所長) 28.1月.1997(28.01.97), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-36

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.02.00

国際調査報告の発送日

22.02.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝



4G 9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

YOSHIOKA, Masashi  
3rd Floor, Akasaka  
Habitation Building  
3-5, Akasaka 1-chome  
Minato-ku, Tokyo 107-0052  
JAPON

Date of mailing (day/month/year)

15 February 2001 (15.02.01)

Applicant's or agent's file reference

99-1045

## IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/JP99/06522

International filing date (day/month/year)

22 November 1999 (22.11.99)

1. The following indications appeared on record concerning:



the applicant



the inventor



the agent



the common representative

Name and Address

ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA  
2-6, Dojimahama 1-chome, Kita-ku  
Osaka-shi, Osaka 530-8205  
Japan

State of Nationality

JP

State of Residence

JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:



the person



the name



the address



the nationality



the residence

Name and Address

ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA  
2-6, Dojimahama 1-chome, Kita-ku  
Osaka-shi, Osaka 530-8205  
Japan

State of Nationality

JP

State of Residence

JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:



the receiving Office



the International Searching Authority



the International Preliminary Examining Authority



the designated Offices concerned



the elected Offices concerned



other:

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Susumu Kubo

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

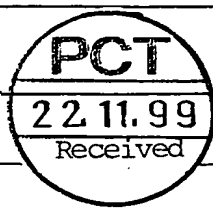


## PCT REQUEST

99-1045

Original (for submission) - printed on November 22, 1999 (22.11.1999) Monday 16:11:08 PM

<b>0</b>	<b>For receiving Office use only</b>	
<b>0-1</b>	International Application No.	
<b>0-2</b>	International Filing Date	
<b>0-3</b>	Name of receiving Office and "PCT International Application"	



<b>0-4</b>	<b>Form - PCT/RO/101 PCT Request</b>	
<b>0-4-1</b>	Prepared using	<b>PCT-EASY Version 2.90 (updated 15.10.1999)</b>
<b>0-5</b>	<b>Petition</b> The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
<b>0-6</b>	<b>Receiving Office (specified by the applicant)</b>	<b>Japanese Patent Office (RO/JP)</b>
<b>0-7</b>	<b>Applicant's or agent's file reference</b>	<b>99-1045</b>
<b>I</b>	<b>Title of invention</b>	<b>Modified photocatalyst sol</b>
<b>II</b>	<b>Applicant</b>	
<b>II-1</b>	This person is:	<b>applicant only</b>
<b>II-2</b>	Applicant for	<b>all designated States except US</b>
<b>II-4</b>	Name	<b>ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA</b>
<b>II-5</b>	Address:	<b>2-6, Dojimahama 1-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-8205 Japan</b>
<b>II-6</b>	State of nationality	<b>JP</b>
<b>II-7</b>	State of residence	<b>JP</b>
<b>III-1</b>	<b>Applicant and/or inventor</b>	
<b>III-1-1</b>	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
<b>III-1-2</b>	Applicant for	<b>US only</b>
<b>III-1-4</b>	Name (LAST, First)	<b>NAKABAYASHI, Akira</b>
<b>III-1-5</b>	Address:	<b>Asahikasei-Kamiooka-shataku 1-302 3-1-1, Ookubo, Konan-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 233-0007 Japan</b>
<b>III-1-6</b>	State of nationality	<b>JP</b>
<b>III-1-7</b>	State of residence	<b>JP</b>

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT REQUEST

99-1045

Original (for submission) – printed on November 22, 1999 (22.11.1999) Monday 16:11:08 PM

IV-1	<b>Agent or common representative; or address for correspondence</b> The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	<b>agent</b>
IV-1-1	Name (LAST, First)	<b>YOSHIOKA, Masashi</b>
IV-1-2	Address:	<b>3rd Floor, Akasaka Habitation Building, 3-5, Akasaka 1-chome, Minato-ku, Tokyo 107-0052 Japan</b>
IV-1-3	Telephone No.	<b>03-3582-2991</b>
IV-1-4	Facsimile No.	<b>03-3582-3209</b>
<b>V</b>	<b>Designation of States</b>	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	<b>EP: AT BE CH&amp;LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT</b>
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	<b>CA CN JP KR SG US</b>
V-5	<b>Precautionary Designation Statement</b>  In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	
V-6	<b>Exclusion(s) from precautionary designations</b>	<b>NONE</b>
VI-1	<b>Priority claim of earlier national application</b>	
VI-1-1	Filing date	<b>20 November 1998 (20.11.1998)</b>
VI-1-2	Number	<b>10-330941</b>
VI-1-3	Country	<b>JP</b>
VI-2	<b>Priority claim of earlier national application</b>	
VI-2-1	Filing date	<b>25 November 1998 (25.11.1998)</b>
VI-2-2	Number	<b>10-334519</b>
VI-2-3	Country	<b>JP</b>

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT REQUEST

99-1045

Original (for submission) - printed on November 22, 1999 (22.11.1999) Monday 16:11:08 PM

<b>VI-3</b>	<b>Priority claim of earlier national application</b>		
VI-3-1	Filing date	<b>21 December 1998 (21.12.1998)</b>	
VI-3-2	Number	<b>10-363376</b>	
VI-3-3	Country	<b>JP</b>	
<b>VI-4</b>	<b>Priority claim of earlier national application</b>		
VI-4-1	Filing date	<b>05 April 1999 (05.04.1999)</b>	
VI-4-2	Number	<b>11-097471</b>	
VI-4-3	Country	<b>JP</b>	
<b>VI-5</b>	<b>Priority claim of earlier national application</b>		
VI-5-1	Filing date	<b>27 July 1999 (27.07.1999)</b>	
VI-5-2	Number	<b>11-212050</b>	
VI-5-3	Country	<b>JP</b>	
<b>VII-1</b>	<b>International Searching Authority Chosen</b>	<b>Japanese Patent Office (JPO) (ISA/JP)</b>	
<b>VIII</b>	<b>Check list</b>	number of sheets	electronic file(s) attached
VIII-1	Request	<b>4</b>	-
VIII-2	Description	<b>140</b>	-
VIII-3	Claims	<b>10</b>	-
VIII-4	Abstract	<b>1</b>	<b>99-1045.txt</b>
VIII-5	Drawings	<b>3</b>	-
VIII-7	TOTAL	<b>158</b>	
	<b>Accompanying items</b>	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓	-
VIII-9	Separate signed power of attorney	✓	-
VIII-10	Copy of general power of attorney	✓	-
VIII-12	Priority document(s)	<b>Item(s) VI-1, VI-2, VI-3, VI-4, VI-5</b>	-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	<b>diskette</b>
VIII-17	Other (specified):	<b>Revenue stamps of transmittal fee for receiving office</b>	-
VIII-17	Other (specified):	<b>Submission of certificate of payment for international fee</b>	-
<b>VIII-18</b>	<b>Figure of the drawings which should accompany the abstract</b>		
<b>VIII-19</b>	<b>Language of filing of the international application</b>	<b>Japanese</b>	
<b>IX-1</b>	<b>Signature of applicant or agent</b>		
IX-1-1	Name (LAST, First)	<b>YOSHIOKA, Masashi</b>	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT REQUEST

99-1045

Original (for submission) – printed on November 22, 1999 (22.11.1999) Monday 16:11:08 PM

## FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/JP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

## FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF  
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

RECEIVED

YOSHIOKA, Masashi

3rd Floor, Akasaka

Habitation Building

3-5, Akasaka 1-chome

Minato-ku, Tokyo 107-0052

JAPON

FEB -7, 2000

INOUE &amp; ASSOCIATES

Date of mailing (day/month/year) 09 December 1999 (09.12.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 99-1045	International application No. PCT/JP99/06522

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA (for all designated States except US)

NAKABAYASHI, Akira (for US)

International filing date : 22 November 1999 (22.11.99)

Priority date(s) claimed : 20 November 1998 (20.11.98)

25 November 1998 (25.11.98)

21 December 1998 (21.12.98)

05 April 1999 (05.04.99)

27 July 1999 (27.07.99)

Date of receipt of the record copy  
by the International Bureau : 03 December 1999 (03.12.99)

List of designated Offices :

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : CA, CN, JP, KR, SG, US

## ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

☒ time limits for entry into the national phase

☒ confirmation of precautionary designations

☐ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer: Susumu Kubo Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. **It is the applicant's responsibility** to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

**For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.**

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

## CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

## REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

To:

YOSHIOKA, Masashi  
3rd Floor, Akasaka  
Habitation Building  
3-5, Akasaka 1-chome  
Minato-ku, Tokyo 107-0052  
JAPON

RECEIVED

FEB 26, 2001

INOUE &amp; ASSOCIATES

Date of mailing (day/month/year) 15 February 2001 (15.02.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 99-1045	
International application No. PCT/JP99/06522	International filing date (day/month/year) 22 November 1999 (22.11.99)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant    ☐ the inventor    ☐ the agent    ☐ the common representative

## Name and Address

ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA  
2-6, Dojimahama 1-chome, Kita-ku  
Osaka-shi, Osaka 530-8205  
Japan
State of Nationality  
JPState of Residence  
JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person    ☒ the name    ☐ the address    ☐ the nationality    ☐ the residence

## Name and Address

ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA  
2-6, Dojimahama 1-chome, Kita-ku  
Osaka-shi, Osaka 530-8205  
Japan
State of Nationality  
JPState of Residence  
JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office    ☐ the designated Offices concerned  
☐ the International Searching Authority    ☒ the elected Offices concerned  
☐ the International Preliminary Examining Authority    ☐ other:

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Susumu Kubo

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# PATENT COOPERATION TREATY

EO/US  
PCT/JP99/06522

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

02 June 2000 (02.06.00)

International application No.:

PCT/JP99/06522

Applicant's or agent's file reference:

99-1045

International filing date:

22 November 1999 (22.11.99)

Priority date:

20 November 1998 (20.11.98)

Applicant:

NAKABAYASHI, Akira

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

17 March 2000 (17.03.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



P C T

REC'D 19 JAN 2001

WIPO

PCT

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
(PCT36条及びPCT規則70)

出願人又は代理人 の書類記号 99-1045	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP99/06522	国際出願日 (日.月.年) 22.11.99	優先日 (日.月.年) 20.11.98	
国際特許分類(IPC) Int.Cl. <sup>7</sup> B01J 35/02, C09D 183/04, 5/00, 201/10			
出願人(氏名又は名称) 旭化成工業株式会社			

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☒ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 17.03.00	国際予備審査報告を作成した日 15.12.00		
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 関 美 祝	4 G	9 0 4 5
電話番号 03-3581-1101 内線 3416			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	5, 10-11, 18, 20-21, 23-25, 29-30, 33-34	有
	請求の範囲	1-4, 6-9, 12-17, 19, 22, 26-28, 31-32, 35-36	無
進歩性(IS)	請求の範囲	5, 10-11, 18, 20-21, 23-25, 29-30, 33-34	有
	請求の範囲	1-4, 6-9, 12-17, 19, 22, 26-28, 31-32, 35-36	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-36	有
	請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1:JP, 10-183062, A(ジェイエスアール株式会社)7.7月.1998

文献2:JP, 10-183061, A(ジェイエスアール株式会社)7.7月.1998

## 請求の範囲1-4, 6-8

国際調査報告で引用された文献1に記載されているので新規性を有しない。

文献1には、一般式 $(R^1)_nSi(OR^2)_{4-n}$ で示されるオルガノシランと、平均粒子径が $0.5\mu m$ 以下のような光触媒能を有する半導体のゾルを含むコーティング用組成物が記載されている。前記オルガノシランには $R^1, R^2$ として本願に記載されているものと同一となるようなエポキシ基、イソシアネート基等の様々な置換基を持つものが記載されている(文献1明細書第3-4頁第3-5欄第6-7段落参照)。

特に、明細書第3頁第3欄第30行には、 $R^1$ としてアシル基を採用できること、また、同第35行には、 $R^1$ の置換誘導体における置換基として水酸基を採用できることが記載されている。

## 請求の範囲14-19, 22, 26-28, 31-32, 35-36

国際調査報告で引用された文献1に記載されているので新規性を有しない。

文献1には、さらに樹脂等を添加することも記載されている。また、光触媒を含有するコーティング用組成物を用いて部材上に塗膜を形成することも記載されている。

## 請求の範囲1-4, 6-9, 12-13

新たに引用した文献2に記載されているので新規性を有しない。

文献2には、一般式 $(R^1)_nSi(OR^2)_{4-n}$ で示され、 $R^1$ が水素原子でもよい、水素に直接結合したケイ素原子を有するオルガノシランと、平均粒子径が $0.5\mu m$ 以下のような光触媒能を有する半導体のゾルを含むコーティング用組成物が記載されている。前記オルガノシランは $R^1, R^2$ として本願に記載されているものと同一となるようなエポキシ基、イソシアネート基等の様々な置換基を持つものが記載されている(文献2明細書第3-4頁第3-5欄第6-7段落参照)。

なお、本願の請求の範囲13の式(5)で表される化合物の $R^1$ には、炭素数1-20のアルコキシ基が採用できることが記載されている。

## 請求の範囲14-19, 22, 26-28, 31-32, 35-36

新たに引用した文献2に記載されているので新規性を有しない。

文献2には、さらに樹脂等を添加することも記載されている。また、光触媒を含有するコーティング用組成物を用いて部材上に塗膜を形成することも記載されている。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## VI. ある種の引用文献

## 1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP, 2000-17230, A [E, X] 光触媒ゾルとオルガノシランからなるコーティング組成物などが記載されている。	18.01.00	02.07.98	
JP, 2000-53421, A [E, X] アルキルシリケートを分散安定化剤とした酸化チタンゾルが記載されている。	22.02.00	07.08.98	

## 2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**





## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 B01J 35/02, C09D 183/04, 5/00, 201/10	A1	(11) 国際公開番号 WO00/30747
		(43) 国際公開日 2000年6月2日(02.06.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06522		(74) 代理人 吉岡正志(YOSHIOKA, Masashi) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル3階 Tokyo, (JP)
(22) 国際出願日 1999年11月22日(22.11.99)		
(30) 優先権データ 特願平10/330941 ✓ 1998年11月20日(20.11.98) JP 特願平10/334519 ✓ 1998年11月25日(25.11.98) JP 特願平10/363376 ✓ 1998年12月21日(21.12.98) JP 特願平11/97471 ✓ 1999年4月5日(05.04.99) JP 特願平11/212050 ✓ 1999年7月27日(27.07.99) JP		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 中林 亮(NAKABAYASHI, Akira)[JP/JP] 〒233-0007 神奈川県横浜市港南区大久保3-1-1 旭化成上大岡社宅1-302 Kanagawa, (JP)		
(54)Title: MODIFIED PHOTOCATALYST SOL		
(54)発明の名称 変性光触媒ゾル		
(57) Abstract		
A modified photocatalyst sol comprising a liquid medium and modified photocatalyst particles dispersed therein, wherein the modified photocatalyst particles are ones obtained by modifying photocatalyst particles with at least one modifier compound selected among compounds each having at least one kind of structural units selected among monooxydiorganosilane units, dioxyorganosilane units, and difluoromethylene units and have a specific average particle diameter; and a modified photocatalyst composition comprising the modified photocatalyst sol and a functional substance. A film formed with the modified photocatalyst sol or modified photocatalyst composition, a functional composite comprising a substrate coated therewith, and a molded object are also provided.		

液体媒体に分散された変性光触媒粒子を包含する変性光触媒ゾルであって、該変性光触媒粒子は、光触媒粒子を、モノオキシジオルガノシラン単位、ジオキシジオルガノシラン単位、及びジフルオロメチレン単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位を有する化合物から選ばれる少なくとも1種の変性剤化合物を用いて変性処理することによって得られ、特定の平均粒子径を有する変性光触媒ゾル、および該変性光触媒ゾルと機能性物質とを包含する変性光触媒組成物を開示する。また上記変性光触媒ゾル又は変性光触媒組成物を用いて形成される皮膜、被覆された基材からなる機能性複合体、並びに成型体を開示する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
HA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GDE	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャド
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

## 明 細 書

## 変性光触媒ゾル

## 技術分野

本発明は、変性光触媒ゾルに関する。更に詳しくは、本発明は、液体媒体に分散された変性光触媒粒子を含んでなる変性光触媒ゾルであって、該変性光触媒粒子は、光触媒粒子を、モノオキシジオルガノシラン単位、ジオキシオルガノシラン単位およびジフルオロメチレン単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造単位を含む化合物類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の変性剤化合物を用いて変性処理することによって得られ、且つ該変性光触媒粒子が特定の平均粒子径を有することを特徴とする変性光触媒ゾル、および該変性光触媒ゾルと機能性物質とを包含する変性光触媒組成物に関する。上記の変性光触媒ゾルまたは変性光触媒組成物を用いて、基材の表面に変性光触媒を含む皮膜を形成させると、変性光触媒は、その活性を損なうことなく、穏和な条件下で、基材の表面に強固に固定化される上、形成された皮膜や、上記の皮膜によって被覆された基材が変性光触媒の作用で劣化することがない。そのうえ、上記の皮膜は透明性、耐久性、

耐汚染性、硬度等に優れているので、種々の基材の表面への汚れの付着防止や曇りの防止等において極めて有用である。

また本発明は、上記の変性光触媒ゾルまたは変性光触媒組成物を用いて形成された皮膜、並びに該皮膜およびそれによって被覆された基材からなる機能性複合体、並びに上記の変性光触媒組成物を用いて形成された成形体にも関する。

#### 従来技術

ある種の物質に、その物質の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップ（バンドギャップ）よりも大きなエネルギーを持つ光、即ちその物質のバンドギャップに対応する光よりも波長の短い光（励起光）を照射すると、光エネルギーによって価電子帯中の電子の励起（光励起）が起こり、伝導帯に電子が、価電子帯に正孔が生成する。このとき、伝導帯に生成した電子の還元力および／または価電子帯に生成した正孔の酸化力を利用して、種々の化学反応を行うことができる。

即ち、上記のような物質は、励起光照射下において触媒のように用いることができる。そのため、上記のような物質は光触媒と呼ばれており、その最も代表的な例として酸化チタンが知られている。

この光触媒によって促進される化学反応の例としては、種々の有機物の酸化分解反応を挙げることができる。従って、この光触媒を種々の基材の表面に固定化させれば、基材の表

面に付着した種々の有機物を、光エネルギーを利用して酸化分解することができることになる。

一方、光触媒に光を照射すると、その光触媒の表面の親水性が高まることが知られている。従って、この光触媒を種々の基材の表面に固定化させれば、光の照射によりその基材の表面の親水性を高めることができるようになる。

近年、上記のような光触媒の特性を、環境浄化、種々の基材の表面への汚れの付着防止や曇りの防止を始めとする、種々の分野に応用するための研究が盛んになってきている。この場合、光触媒を種々の基材の表面に固定化するための方法が非常に重要な役割を担う。

光触媒を固定化する方法については、これまでに種々の提案がなされている。例えば、日本国特開昭60-044053号公報では、光触媒をスパッタリング法により基材の表面に薄膜状にして固定化する方法が開示されている。

それらの方法のうち特に有用な方法の1つとして、光触媒を含む組成物によって基材の表面をコーティングし、光触媒を含む皮膜を形成させることにより、光触媒を基材の表面に固定する方法が注目されている。

この方法によって光触媒の固定化を行う場合、

① 光触媒の活性を損なうことなく、光触媒を基材の表面に強固に固定化できること、および

② 形成される皮膜およびその皮膜によって被覆された基

材が、光触媒の作用で劣化しないことが要求される。

さらに、この方法の適応範囲を広げる上で、

③ 穏和な条件下（例えば、温度の条件として室温～100℃程度）で固定化を行うことができること

④ 形成される皮膜が、透明性、耐久性、耐汚染性、硬度等に優れていること  
などが望まれる。

コーティングによって光触媒を固定化する方法については、これまでに種々の提案がなされている。

例えば、日本国特開昭60-118236号公報では、光触媒の前駆体、例えば有機チタネートを含有するゾルを基材の表面に塗布した後、焼成によって光触媒の前駆体をゲル化させ、光触媒に変換すると共に、生成した光触媒を基材の表面に固定化する方法が提案されている。しかしこの方法は、光触媒の微粒子状結晶を基材の表面で生成させる工程を含んでおり、この工程には高温での焼成が必要である。そのため、基材の表面積が広い場合には光触媒の固定化が困難になる、という欠点がある。

日本国特開平6-278241号公報では、光触媒含有ゾルを使用する（従って光触媒の微粒子状結晶の生成過程を必要としない）方法として、水中に解膠させた酸化チタンゾルを用いて基材の表面をコーティングする方法が提案されてい

る。しかし、酸化チタンゾルは穏和な条件下では成膜性がないため、この方法においても高温度での焼成が必要である。その上、生成する被膜は脆く容易に破壊され、光触媒が基材の表面から脱落してしまうため、光触媒が基材の表面で効果を示すようにすることができなくなる、という欠点があった。

また、光触媒を混合した樹脂塗料を用いて基材の表面をコーティングする方法も提案されている。例えば、日本国特開平 7 - 1 7 1 4 0 8 号公報および日本国特開平 9 - 1 0 0 4 3 7 号公報では、フッ素樹脂やシリコン樹脂等の、光触媒の作用によって分解されにくい樹脂を塗膜形成要素として含む樹脂塗料に光触媒を混合し、この樹脂塗料を用いて基材の表面をコーティングする方法が提案されている。しかしこれらの方法では、樹脂塗料に対する光触媒の分散性が悪いため、樹脂塗料が白濁してしまう。また、これらの方法によって良好な被膜を得るためには、上記の樹脂の使用量を多くする必要があるが、そのようにするとコーティングによって形成された皮膜の中に光触媒が埋没してしまい、十分な活性を示さないという欠点がある。

これらの欠点を克服するための方法として、日本国特開平 9 - 3 1 4 0 5 2 号公報では、樹脂塗料と、その樹脂塗料を構成する溶剤に対する濡れ性を調整した光触媒粒子を併用する方法が提案されている。即ち、まず基材の表面に樹脂塗料を塗布し、次いでその樹脂塗料が硬化する前に、樹脂塗料の

上に光触媒粒子を塗布する方法が提案されている。しかしこの方法では、工程が煩雑な上、均質で透明な塗膜が得られない欠点がある。なおこの特許公報中では、さらに、工程の簡略化を目的として、溶剤に対する濡れ性を調整した光触媒粒子を樹脂塗料中に混合したものを塗布することによりコーティングを行う方法も提案されている。しかし、溶剤に対する濡れ性を調整しただけでは、コーティングによって形成された皮膜の中への光触媒粒子の埋没を阻止することはできず、ほとんどの光触媒粒子が皮膜の中に完全に埋没してしまうので、光触媒粒子が十分な活性を示さないという欠点がある。

すなわち、コーティングによって光触媒を基材の表面に固定化する方法において、上記①～④の条件を全て満足するのは未だ知られていない。

#### 発明の概要

かかる状況下において、本発明者らは、上記①～④の条件を全て満足する、光触媒を基材の表面に固定化する方法を開発すべく、鋭意研究を行った。

その結果、意外にも、本発明者らは、液体媒体に分散された変性光触媒粒子を含んでなる変性光触媒ゾルであって、該変性光触媒粒子は、光触媒粒子を、モノオキシジオルガノシラン単位、ジオキシオルガノシラン単位およびジフルオロメチレン単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造単



位を含む化合物類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の変性剤化合物を用いて変性処理することによって得られ、且つ該変性光触媒粒子が特定の平均粒子径を有することを特徴とする変性光触媒ゾル、または該変性光触媒ゾルと機能性物質とを包含する変性光触媒組成物を用いて、基材の表面に変性光触媒を含む皮膜を形成させると、上記①～④の条件が全て満足され、変性光触媒が皮膜の中に埋没することもなく、皮膜の表面で十分な効果を示すことを見出した。

また、上記の変性光触媒ゾルまたは変性光触媒組成物を用いて形成された皮膜、並びに該皮膜およびそれによって被覆された基材からなる機能性複合体、並びに上記の変性光触媒組成物を用いて形成された成形体は、その表面において変性光触媒が十分な効果を示すため、表面への汚れの付着や曇りが効果的に防止されることを見出した。

以上の新たな知見に基づき、本発明を完成するに至った。

従って、本発明の主な目的は、基材の表面に、変性光触媒を含む皮膜を形成させて、変性光触媒を、その活性を損なうことなく、穏和な条件下で、基材の表面に強固に固定化することを可能とする変性光触媒ゾル、及び該変性光触媒ゾルと機能性物質とを包含する変性光触媒組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、表面への汚れの付着や曇りが効果的に防止される皮膜、並びに該皮膜およびそれによって被覆さ

れた基材からなる機能性複合体、並びに表面への汚れの付着や曇りが効果的に防止される成形体を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行なう以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

#### 図面の簡単な説明

図面において：

図 1 は、日本国東芝ライテック製 F L 2 0 S ・ N - S D L N U 型蛍光ランプからの光の分光エネルギー分布を示すグラフである。

図 2 は、実施例 1 7 で製造した変性光触媒組成物を用いて、O H P (overhead projector) フィルム表面に形成された皮膜の断面におけるチタン原子の分布を、エネルギー分散型 X 線分光器を用いて測定した結果を示すグラフである。

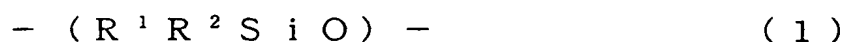
図 3 は、実施例 1 8 で製造した変性光触媒組成物を用いて、O H P フィルム表面に形成された皮膜の断面におけるチタン原子の分布を、エネルギー分散型 X 線分光器を用いて測定した結果を示すグラフである。

#### 発明の詳細な説明

本発明によれば、液体媒体に分散された変性光触媒粒子を包含してなる変性光触媒ゾルであって、

該変性光触媒粒子は、光触媒粒子を、式（１）で表されるモノオキシジオルガノシラン単位、式（２）で表されるジオキシオルガノシラン単位、及び式（３）で表されるジフルオロメチレン単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構造単位を有する化合物類よりなる群から選ばれる少なくとも１種の変性剤化合物を用いて変性処理することによって得られ、

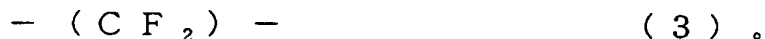
該変性光触媒粒子の平均粒子径が、体積平均粒子径で、  
800 nm 以下であることを特徴とする変性光触媒ゾルが提供される。



（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は各々独立して水素原子、直鎖状または分岐状の炭素数が１～３０個のアルキル基、炭素数５～２０のシクロアルキル基、又は置換されていないか又は炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数６～２０のアリール基を表す）、



[式中、 $R^1$ は式(1)で定義した通りである]、及び



次に、本発明の理解を容易にするために、本発明の基本的所特徴および好ましい態様を列挙する。

1. 液体媒体に分散された変性光触媒粒子を包含してなる変性光触媒ゾルであって、

該変性光触媒粒子は、光触媒粒子を、式(1)で表されるモノオキシジオルガノシラン単位、式(2)で表されるジオキシオルガノシラン単位、及び式(3)で表されるジフルオロメチレン単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造単位を有する化合物類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の変性剤化合物を用いて変性処理することによって得られ、

該変性光触媒粒子の平均粒子径が、体積平均粒子径で、800nm以下であることを特徴とする変性光触媒ゾル。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は各々独立して水素原子、直鎖状また

1 1

は分岐状の炭素数が 1 ～ 30 個のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、又は置換されていないか又は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表す）、



〔式中、 $\text{R}^1$ は式(1)で定義した通りである〕、及び



2. 該光触媒粒子の変性処理前の平均粒子径が、体積平均粒子径で、200nm以下であることを特徴とする前項1に記載の変性光触媒ゾル。

3. 該変性光触媒粒子の該変性剤化合物に由来する部分を除いた部分の平均粒子径が、体積平均粒子径で、200nm以下であることを特徴とする前項1又は2に記載の変性光触媒

ゾル。

4. 30℃で100日間静置保存した際に、該変性光触媒粒子の平均粒子径を、体積平均粒子径で、800nm以下で保つことを特徴とする前項1～3のいずれかに記載の変性光触媒ゾル。

5. 該変性剤化合物が、分光増感基を含有することを特徴とする前項1～4のいずれかに記載の変性光触媒ゾル。

6. 該変性剤化合物が、エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、酸無水物基、ケト基、カルボキシル基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、エステル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を含有することを特徴とする前項1～5のいずれかに記載の変性光触媒ゾル。

7. 該変性剤化合物が、ヒドラジン残基及びケト基からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を含有することを特徴とする前項6に記載の変性光触媒ゾル。

8. 該変性剤化合物が、水中で自己乳化性又は溶解性を示す化合物であることを特徴とする前項1～7のいずれかに記載

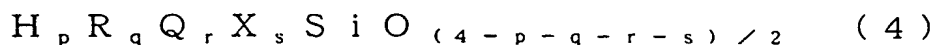
の変性光触媒ゾル。

9. 該変性剤化合物が、少なくとも1つの水素原子が結合した少なくとも1つのケイ素原子を包含する化合物であることを特徴とする前項1～8のいずれかに記載の変性光触媒ゾル。

10. 該光触媒粒子の該変性剤化合物による該変性処理を、ケイ素原子に結合した該水素原子に対して脱水素縮合活性を有する脱水素縮合触媒の存在下で行うことを特徴とする前項9に記載の変性光触媒ゾル。

11. 該脱水素縮合触媒が少なくとも1種の白金族の金属又はその化合物を包含することを特徴とする前項10に記載の変性光触媒ゾル。

12. 該変性剤化合物が、式(4)で表される平均組成を有するケイ素化合物であることを特徴とする前項9～11のいずれかに記載の変性光触媒ゾル。



[式中、

Rは、直鎖状または分岐状の炭素数1～30個のアル

キル基、炭素数 5 ～ 2 0 のシクロアルキル基、及び置換されていないか又は炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数 6 ～ 2 0 のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの炭化水素基を表し、

Q は、

- ①直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 3 0 個のアルキル基、炭素数 5 ～ 2 0 のシクロアルキル基、置換されていないか又は炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルコキシ基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの置換基で置換されている炭素数 6 ～ 2 0 のアリール基、及び炭素数 1 ～ 3 0 のフルオロアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの疎水性基、
  - ②カルボキシル基及びその塩、リン酸基及びその塩、スルホン酸基及びその塩、及びポリオキシアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの親水性基、
  - ③エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、酸無水物基、ケト基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、及びエステル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの反応性基、及び
  - ④少なくとも 1 つの分光増感基、
- からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの機能性付与基



を含有する基を表し、

Xは、炭素数1～20のアルコキシ基、水酸基、ヒドロキシイミノ基、エノキシ基、アミノ基、アミド基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つの加水分解性基を表し、

$$0 < p < 4、$$

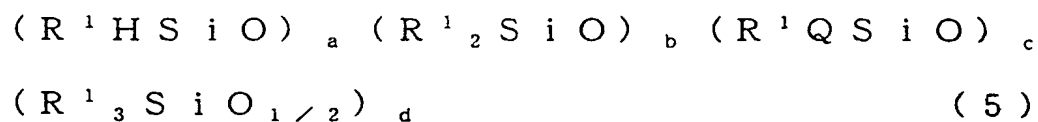
$$0 < q < 4、$$

$$0 \leq r < 4、$$

$$0 \leq s < 2、及び$$

$$(p + q + r + s) < 4である。]$$

13. 該ケイ素化合物が、式(5)で表される化合物であることを特徴とする前項12に記載の変性光触媒ゾル。



[式中、 $R^1$ は式(1)で定義した通りであり、 $Q$ は式(4)で定義した通りであり、

$a$ は1以上の整数であり、

$b$ 、 $c$ は0又は1以上の整数であり、

$(a + b + c) \leq 10000$ であり、そして

d は 0 又は 2 であり、但し、 $(a + b + c)$  が 2 以上の整数であり且つ  $d = 0$  の場合、式 (5) で表される化合物は環状シリコン化合物であり、 $d = 2$  の場合、式 (5) で表される化合物は鎖状シリコン化合物である。]

14. 前項 1 ~ 13 のいずれかに記載の変性光触媒ゾルと機能性物質とを含む変性光触媒組成物。

15. 該機能性物質が樹脂であることを特徴とする前項 14 に記載の変性光触媒組成物。

16. 該樹脂がシリコン系樹脂及びフッ素系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする前項 15 に記載の変性光触媒組成物。

17. 該変性光触媒ゾルが前項 6 に記載の変性光触媒ゾルであって、該樹脂が、該変性光触媒ゾルが有する反応性基に対して反応性を有することを特徴とする前項 15 に記載の変性光触媒組成物。

18. 該変性光触媒ゾルが前項 7 に記載の変性光触媒ゾルであって、該機能性物質がポリカルボニル化合物及びポリヒドラジン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの化合

物であることを特徴とする前項14に記載の変性光触媒組成物。

19. 該機能性物質が樹脂塗料であることを特徴とする前項14に記載の変性光触媒組成物。

20. 該機能性物質が該変性光触媒ゾル中の変性光触媒粒子より表面エネルギーが大きい化合物であり、変性光触媒の分布について自己傾斜性を有することを特徴とする前項14に記載の変性光触媒組成物。

21. 該機能性物質が該変性光触媒ゾル中の変性光触媒粒子より表面エネルギーが大きい樹脂を含有する塗料組成物であり、変性光触媒の分布について自己傾斜性を有することを特徴とする前項14に記載の変性光触媒組成物。

22. 前項1～13のいずれかに記載の変性光触媒ゾルから液体媒体を除去して得られる、平均粒子径が、体積平均粒子径で、800nm以下の変性光触媒粒子と、機能性物質とを含む変性光触媒組成物。

23. 該機能性物質が該変性光触媒粒子より表面エネルギーが大きい化合物であり、変性光触媒の分布について自己傾斜

性を有することを特徴とする前項 22 に記載の変性光触媒組成物。

24. 該機能性物質が該変性光触媒粒子より表面エネルギーが大きい樹脂を含有する塗料組成物であり、変性光触媒の分布について自己傾斜性を有すること特徴とする前項 22 に記載の変性光触媒組成物。

25. 前項 1 ～ 13 のいずれかに記載の変性光触媒ゾルの存在下、ビニル化合物及び加水分解性シラン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物を重合することによって製造される変性光触媒－樹脂複合組成物。

26. 前項 1 ～ 13 のいずれかに記載の変性光触媒ゾルを含む皮膜が基材上に形成されてなる機能性複合体。

27. 前項 14 ～ 18 のいずれかに記載の変性光触媒組成物を成形して得られる成形体。

28. 前項 14 ～ 19 のいずれかに記載の変性光触媒組成物を含む皮膜が基材上に形成されてなる機能性複合体。

29. 前項 20 に記載の変性光触媒組成物を成形して得られ

る、変性光触媒の分布について異方性を有する成形体。

30. 前項20又は21に記載の光触媒組成物を含む皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体であって、該皮膜が変性光触媒の分布について異方性を有することを特徴とする機能性複合体。

31. 前項22に記載の変性光触媒組成物を成形して得られる成形体。

32. 前項22に記載の変性光触媒組成物を含む皮膜が基材上に形成されてなる機能性複合体。

33. 前項23に記載の変性光触媒組成物を成形して得られる、変性光触媒の分布について異方性を有する成形体。

34. 前項23又は24に記載の光触媒組成物を含む皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体であって、該皮膜が変性光触媒の分布について異方性を有することを特徴とする機能性複合体。

35. 前項25に記載の変性光触媒－樹脂複合組成物を成形して得られる成形体。

36. 前項25に記載の変性光触媒－樹脂複合組成物を含む皮膜が基材上に形成されてなる機能性複合体。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の変性光触媒ゾルにおける変性光触媒粒子は、光触媒粒子を、後述する少なくとも1種の変性剤化合物を用いて変性処理することによって得られる。

本発明において変性とは、後述する少なくとも1種の変性剤化合物を、光触媒粒子の表面に固定化することを意味する。上記の変性剤化合物を光触媒粒子の表面への固定化はファン・デル・ワールスカ（物理吸着）やクーロン力または化学結合によるものと考えられる。特に、化学結合を利用した変性は、変性剤化合物と光触媒との相互作用が強く、変性剤化合物が光触媒粒子の表面に強固に固定化されるので好ましい。

本発明において使用可能な光触媒の例としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_4$ 、 $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ 、 $\text{K}_2\text{NbO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BiVO}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{InPb}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 等を挙げることができる。

また、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{V}$ から選ばれた少なくとも1種

の元素を有する層状酸化物（日本国特開昭62-74452号公報、日本国特開平2-172535号公報、日本国特開平7-24329号公報、日本国特開平8-89799号公報、日本国特開平8-89800号公報、日本国特開平8-89804号公報、日本国特開平8-198061号公報、日本国特開平9-248465号公報、日本国特開平10-99694号公報、日本国特開平10-244165号公報等参照）を用いることもできる。

更に、これらの光触媒に、Pt、Rh、Ru、Nb、Cu、Sn、Ni、Feなどの金属及び／又はこれらの酸化物を添加あるいは固定化したものや、多孔質リン酸カルシウム等で被覆された光触媒（日本国特開平10-244166号公報参照）等を使用することもできる。

これらの光触媒のうち、 $\text{TiO}_2$ （酸化チタン）は無毒であり、化学的安定性にも優れるため好ましい。酸化チタンには、アナターゼ型、ルチル型、ブルックライト型の3つの結晶形が知られているが、これらのうちのいずれを使用してもよい。

上記光触媒の結晶粒子径（1次粒子径）は1～200nm、であることが好ましく、より好ましくは1～50nmである。

本発明においては、用いる光触媒の性状が、変性光触媒ゾルの分散安定性、成膜性、及び種々の機能の発現にとって重要な因子となる。本発明においては、以下の理由から、光触

媒として光触媒粉体ではなく光触媒ゾルを使用することが変性光触媒ゾルを得るのに最も好ましい方法である。一般に微細な粒子からなる粉体は、単結晶粒子（一次粒子）が強力に凝集した二次粒子を形成するため、無駄にする表面特性が多いが、一次粒子にまで分散させるのは非常に困難である。これに対して、光触媒ゾルの場合、光触媒粒子は溶解せずに一次粒子に近い形で存在しているため表面特性を有効に利用でき、それから生成する変性光触媒ゾルは分散安定性、成膜性等に優れるばかりか、種々の機能を有効に発現するので好ましく使用することができる。本発明に用いる光触媒ゾルにおいては、光触媒粒子は、一次粒子として存在していても一次粒子と二次粒子との混合物として存在していてもよいが、通常は一次粒子と二次粒子との混合物として存在している。

本発明で好適に使用できる光触媒ゾルとしては、平均粒子径が、体積平均粒子径で400nm以下のものが変性後の光触媒の表面特性を有効に利用できるように望ましい。

また平均粒子径が、体積平均粒子径で、200nm以下の光触媒ゾルを使用した場合、生成する変性光触媒ゾルからは透明な被膜を得ることができるため非常に好ましい。より好ましくは平均粒子径が、体積平均粒子径で、1～100nm、さらに好ましくは3～20nmの光触媒ゾルが好適に使用される。

該光触媒ゾルとして酸化チタンのゾルを例にとると、例え



ば実質的に水を分散媒とし、その中に酸化チタン粒子が解膠された酸化チタンヒドロゾル等を挙げることができる。（ここで、実質的に水を分散媒とするとは、分散媒中に水が80%程度以上含有されていることを意味する。）かかるゾルの調整は公知であり、容易に製造できる（日本国特開昭63-17221号公報、日本国特開平7-819号公報、日本国特開平9-165218号公報、日本国特開平11-43327号公報等参照）。例えば、硫酸チタンや四塩化チタンの水溶液を加熱加水分解して生成したメタチタン酸をアンモニア水で中和し、析出した含水酸化チタンを濾別、洗浄、脱水させると酸化チタン粒子の凝集物が得られる。この凝集物を、硝酸、塩酸、又はアンモニア等の作用の下に解膠させ水熱処理等を行うことにより酸化チタンヒドロゾルが得られる。また、酸化チタンヒドロゾルとしては、酸化チタン粒子を酸やアルカリの作用の下で解膠させたものや、酸やアルカリを使用せず、必要に応じてポリアクリル酸ソーダなどの分散安定剤を使用し、強力なせん断力の下で水中に分散させたゾルも用いることができる。さらに、pHが中性付近の水溶液中においても分散安定性に優れる、粒子表面がペルオキシ基で修飾されたアナターゼ型酸化チタンゾルも日本国特開平10-67516号公報で提案された方法によって容易に得ることができる。

上述した酸化チタンヒドロゾルはチタニアゾルとして市販

されている。（例えば、日本国石原産業株式会社製「STS-02」、日本国田中転写株式会社製「TO-240」等）

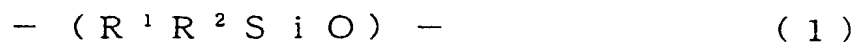
上記酸化チタンヒドロゾル中の固形分は50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。さらに好ましくは30重量%以下0.1重量%以上である。このようなヒドロゾルの粘度（20℃）は比較的低い。本発明においては、ヒドロゾルの粘度は、2000cps～0.5cps程度の範囲にあればよい。好ましくは1000cps～1cps、さらに好ましくは500cps～1cpsである。

また、例えば酸化セリウムゾル（日本国特開平8-59235号公報参照）やTi、Nb、Ta、Vよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を有する層状酸化物のゾル（日本国特開平9-25123号公報、日本国特開平9-67124号公報、日本国特開平9-227122号公報、日本国特開平9-227123号公報、日本国特開平10-259023号公報等参照）等、様々な光触媒ゾルの製造方法についても酸化チタンゾルと同様に知られている。

また、上述した光触媒ゾルを用いると、これをそのまま上記の変成剤化合物で変性することによって、本発明の変性光触媒ゾルを直接に得ることができるので好ましい。

本発明において用いられる少なくとも1種の変性剤化合物は、下記式（1）で表されるモノオキシジオルガノシラン単位、下記式（2）で表されるジオキシオルガノシラン単位、

及び下記式（３）で表されるジフルオロメチレン単位よりなる群から選ばれる少なくとも１種の構造単位を有する化合物類よりなる群から選ばれる。



（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は各々独立して水素原子、直鎖状または分岐状の炭素数が１～３０個のアルキル基、炭素数５～２０のシクロアルキル基、又は置換されていないか又は炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数６～２０のアリール基を表す）、



〔式中、 $R^1$ は式（１）で定義した通りである〕、及び



変成剤化合物として、式（１）で表されるモノオキシジオ

ルガノシラン単位及び／又は式（２）で表されるジオキシオルガノシラン単位を有する化合物を用いた場合、本発明の変性光触媒ゾルまたは後述する本発明の変性光触媒組成物を用いて皮膜を形成するか、もしくは本発明の変性光触媒組成物を用いて成形体を形成すると、励起光照射により励起された変性光触媒は形成された皮膜や成形体の表面において種々な活性を示す。更に、変性光触媒粒子の近傍に存在する式（１）で表されるモノオキシジオルガノシラン単位及び／又は式（２）で表されるジオキシオルガノシラン単位中の $R^1$ および $R^2$ は、変性光触媒の作用により水酸基に置換される。その結果、上記の皮膜や成形体の表面の親水性が高まると共に、生成した水酸基同士の脱水縮合反応が進行することにより、上記の皮膜や成形体の硬度が非常に高くなる。

また、式（３）で表されるジフルオロメチレン単位を有する変成剤化合物を用いた場合、本発明の変性光触媒ゾルまたは後述する本発明の変性光触媒組成物からは、光触媒活性を有する、非常に疎水性の高い皮膜や成形体を得ることが可能となる。

本発明において用いる変性剤化合物は分光増感基を含有することが好ましい。

分光増感基とは、可視光領域及び／又は赤外光領域に吸収を持つ種々の金属錯体や有機色素（即ち、増感色素）に由来する基を意味する。分光増感基を有する変成剤化合物を用い

ると、本発明の変性光触媒ゾルは紫外線領域だけでなく、可視光領域及び／又は赤外光領域の光の照射によっても触媒活性や光電変換機能を発現することができる。

増感色素としては、例えばキサントゲン系色素、オキソノール系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、ローダシアニン系色素、スチリル系色素、ヘミシアニン系色素、メロシアニン系色素、フタロシアニン系色素（金属錯体を含む）、ポルフィリン系色素（金属錯体を含む）、トリフェニルメタン系色素、ペリレン系色素、コロネン系色素、アゾ系色素、ニトロフェノール系色素、さらには日本国特開平1-220380号公報や日本国特許出願公表平5-504023号公報に記載のルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛の錯体や、他にルテニウムレッド等の金属錯体を挙げることができる。

これらの増感色素の中で、400nm以上の波長領域で吸収を持ち、かつ最低空軌道のエネルギー準位（励起状態の酸化還元電位）が光触媒の伝導帯のエネルギー準位より高いという特徴を有するものが好ましい。このような増感色素の特徴は、赤外・可視・紫外領域における光の吸収スペクトルの測定、電気化学的方法による酸化還元電位の測定（T.Tani, *Photogr. Sci. Eng.*, 14, 72 (1970); R.W.Berriman et al., *ibid.*, 17, 235 (1973); P.B.Gilman Jr., *ibid.*, 18, 475 (1974)等）、分子軌道法を用いたエネルギー準位の算定（T.Tani et al., *Photogr. Sci. Eng.*, 11, 129 (1967);

D.M. Sturmer et al., *ibid.*, 17, 146 (1973); *ibid.*, 18, 49 (1974); R.G. Selby et al., *J. Opt. Soc. Am.*, 33, 1 (1970) 等)、更には光触媒と増感色素によって作成した Gratzel 型湿式太陽電池の光照射による起電力の有無や効率等によって確認することができる。

上記の特徴を有する増感色素の例としては、9-フェニルキサンテン骨格を有する化合物、2, 2'-ビピリジン誘導体を配位子として含むルテニウム錯体、ペリレン骨格を有する化合物、フタロシアニン系金属錯体、ポルフィリン系金属錯体等を挙げることができる。

上記の増感色素に由来する分光増感基を有する変成剤化合物を得る方法には特に限定はないが、後述する反応性基を有する変成剤化合物と、この反応性基と反応性を有する増感色素を反応させることによって得ることができる。

また、本発明において用いる変性剤化合物は、エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、酸無水物基、ケト基、カルボキシル基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、エステル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を含有することが好ましい。

上記反応性基を有する変性剤化合物を用いて得られた変性光触媒ゾルは架橋性を有し、耐久性等に優れた皮膜を形成することができるので好ましい。

また、上記反応性基として式（６）で表されるヒドラジン残基及び／又はケト基を有する変成剤化合物を用いた場合、本発明の変性光触媒ゾルは低温硬化性と貯蔵安定性を兼ね備え、耐水性、耐汚染性、硬度等に優れた被膜を形成するのに有用なヒドラゾン（セミカルバゾン）架橋が可能となるため、特に好ましい。

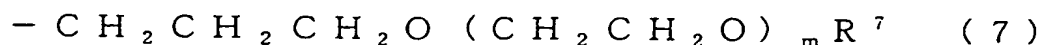


（式中、 $R^{12}$ は水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基を表す。）

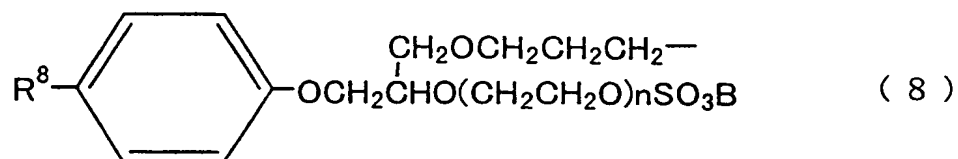
また、本発明で用いる変性剤化合物は、水中で自己乳化性又は溶解性を示す化合物であることが好ましい。そのような変成剤化合物は、親水性基を導入することによって得ることができる。親水性基の例としては、カルボキシル基あるいはその塩、リン酸基あるいはその塩、スルホン酸基あるいはその塩、ポリオキシアルキレン基が挙げられる。親水性基を有する変成剤化合物を用いると、得られる変性光触媒の水に対する分散安定性が非常に良好なものとなるため、本発明の体積平均粒子径が８００ｎｍ以下の変性光触媒ゾル（ヒドロゾル）を容易に得ることができるので好ましい。

ここで、上記親水性基の好ましい具体例として、例えば式（７）で表されるポリオキシエチレン基や式（８）で表され

るスルホン酸基あるいはその塩、さらには式(9)で表されるカルボキシル基あるいはその塩等を挙げることができる。



(式中、 $m$ は1～1000の整数を表す。 $R^7$ は、水素原子或いは直鎖状または分岐状の炭素数1～30個のアルキル基を表す。)



[式中、 $n$ は1～100の整数を表す。 $R^8$ は、直鎖状または分岐状の炭素数1～30個のアルキル基を表す。

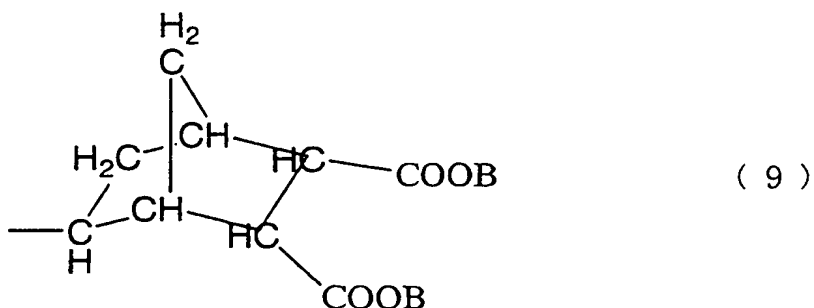
$B$ は、水素原子、アルカリ金属、下記式で表されるアンモニウム又は置換アンモニウムを表す。



( $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換されていないか或いは水酸基で置換されている直鎖状



または分岐状の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表す。) ]



[式中、B は各々独立して、水素原子、アルカリ金属、下記式で表されるアンモニウム又は置換アンモニウムを表す。]

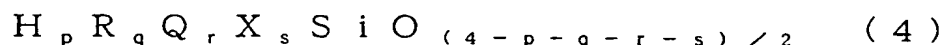


( $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$  は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換されていないか或いは水酸基で置換されている直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表す。)

本発明の変性光触媒ゾルを得るのに使用される上式 (1) 及び／又は上式 (2) で表される構造単位を有する変成剤化合物としては、例えば後述する  $\text{Si}-\text{H}$  基、加水分解性シリル基 (アルコキシシリル基、ヒドロキシシリル基、ハロゲン化シリル基、アセトキシシリル基、アミノキシシリル基等)、エポキシ基、アセトアセチル基、チオール基、酸無水物基等

の光触媒粒子と化学結合の生成が期待できる反応性基を有するケイ素化合物やポリオキシアルキレン基等の光触媒粒子との親和性が期待できる親水性基を有するケイ素化合物等を挙げるができる。

これらの例としては、例えば平均組成式(4)で表される少なくとも1つの水素原子が結合した少なくとも1つのケイ素原子を包含する化合物(以下、屢々「Si-H基含有ケイ素化合物」と称す)や該Si-H基含有ケイ素化合物と下記式(5')で表されるビニルシリコン化合物とを反応させた生成物、さらには平均組成式(10)で表される加水分解性シリル基含有ケイ素化合物を挙げるができる。



[式中、

Rは、直鎖状または分岐状の炭素数1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、及び置換されていないか又は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基を表し、

Qは、

①直鎖状または分岐状の炭素数1～30個のアルキル基、

炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、置換されていないか又は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの置換基で置換されている炭素数 6 ～ 20 のアリール基、及び炭素数 1 ～ 30 のフルオロアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの疎水性基、  
②カルボキシ基及びその塩、リン酸基及びその塩、スルホン酸基及びその塩、及びポリオキシアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの親水性基、  
③エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、酸無水物基、ケト基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、及びエステル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの反応性基、及び  
④少なくとも 1 つの分光増感基、  
からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの機能性付与基を含有する基を表し、

X は、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、水酸基、ヒドロキシイミノ基、エノキシ基、アミノ基、アミド基、炭素数 1 ～ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの加水分解性基を表し、

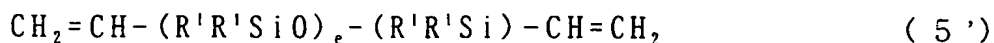
$0 < p < 4$ 、

$$0 < q < 4,$$

$$0 \leq r < 4,$$

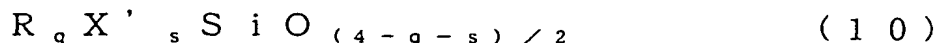
$$0 \leq s < 2, \text{ 及び}$$

$$(p + q + r + s) < 4 \text{ である。}]$$



(式中、 $\text{R}^1$ は直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6～20のアリール基から選ばれた1種もしくは2種以上からなる炭化水素基を表す。

$e$ は1以上10000以下の整数を表す。)



(式中、 $\text{R}$ は、直鎖状または分岐状の炭素数1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、及び置換されていないか又は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6～20のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基を表し、

X' は、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、水酸基、エノキシ基、炭素数 1 ～ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ～ 20 のオキシム基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの加水分解性基を表し、

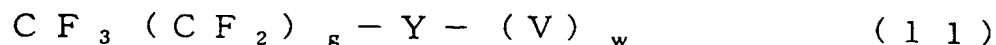
$$0 < q < 4,$$

$$0 < s < 4, \text{ 及び}$$

$$0 < (q + r) \leq 4 \text{ である。}$$

また、本発明の変性光触媒ゾルを得るのに使用される上式 (3) で表される構造単位を有する化合物としては、例えば Si-H 基、加水分解性シリル基 (アルコキシシリル基、ヒドロキシシリル基、ハロゲン化シリル基、アセトキシシリル基、アミノキシシリル基等)、エポキシ基、アセトアセチル基、チオール基、酸無水物基等の光触媒粒子と化学結合の生成が期待できる反応性基やポリオキシアルキレン基等の光触媒粒子との親和性が期待できる親水性基を有する、炭素数 1 ～ 30 のフルオロアルキル化合物や数平均分子量 100 ～ 1,000,000 のフルオロアルキレン化合物を挙げることができる。

具体的には、式 (11) で表されるフルオロアルキル化合物、及び式 (12) で表されるフルオロオレフィン重合体が挙げられる。

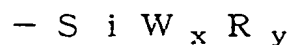


(式中、 $g$  は 0 ～ 29 の整数を表す。

$Y$  は分子量 14 ～ 50,000 の  $w$  価の有機基を表す。

$w$  は 1 ～ 20 の整数である。

$V$  は、エポキシ基、水酸基、アセトアセチル基、チオール基、酸無水物基、カルボキシル基、スルホン酸基、ポリオキシアルキレン基、及び下式で表される基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの官能基を表す。



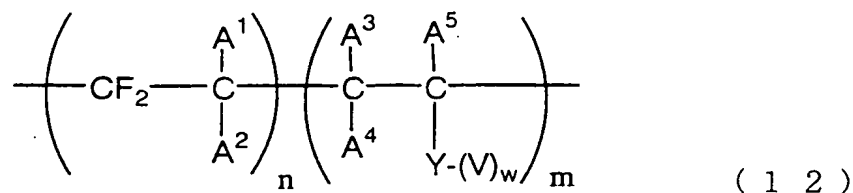
(式中、 $W$  は炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、水酸基、炭素数 1 ～ 20 のアセトキシ基、ハロゲン原子、水素原子、炭素数 1 ～ 20 のオキシム基、エノキシ基、アミノキシ基、アミド基から選ばれた少なくとも 1 種の基を表す。

$R$  は、直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ～ 30 個のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、及び置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数 6 ～ 20 のアリール基から選ばれる少なくとも 1 種の炭化水素基を表す。

$x$  は 1 以上 3 以下の整数であり、 $y$  は 0 以上 2 以下の整数である。

また、 $(x + y) = 3$  である。))

3 7



(式中、 $A^1 \sim A^5$ は同一でも異なっても良く、それぞれフッ素原子、水素原子、塩素原子、炭素数1～6のアルキル基、及び炭素数1～6のハロ置換アルキル基から選ばれる1種を示す。

$m$ は10以上1,000,000以下の整数であり、 $n$ は0以上1,000,000以下の整数を表す。

$Y$ は分子量14～50,000の $w$ 価の有機基を表す。

$w$ は1～20の整数である。

$V$ は、式(11)で定義した通り。)

これらの具体的な例としては、例えば2-パーフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン等のフルオロアルキルシラン類、ナフィオン樹脂、クロロトリフルオロエチレンやテトラフルオロエチレン等のフルオロオレフィン類とエポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アセトアセチル基、チオール基、環状酸無水物基、スルホン酸基、ポリオキシアルキレン基等を有するモノマー類(ビニルエーテル、ビニルエステル、アリル化合物等)との共重合体等を挙げることができる。

さらに、本発明の変性光触媒ゾルを得るのに使用される上式(1)及び／又は上式(2)と上式(3)で表される構造

単位を有する変成剤化合物としては、例えばフルオロアルキル基とSi-H基、加水分解性シリル基（アルコキシシリル基、ヒドロキシシリル基、ハロゲン化シリル基、アセトキシシリル基、アミノキシシリル基等）、エポキシ基、アセトアセチル基、チオール基、酸無水物基等の光触媒粒子と化学結合の生成が期待できる反応性基を有するケイ素化合物等を挙げることができる。

本発明の変性光触媒ゾルは、水及び／又は有機溶媒中において、前述した光触媒（A）と、同じく前述した変性剤化合物（B）とを、固形分重量比（A）／（B）＝0.001～10,000、好ましくは（A）／（B）＝0.1～1,000の割合で混合し、0～200℃、好ましくは10～80℃にて加熱したり、（減圧）蒸留等により該混合物の溶媒組成を変化させる等の操作をすることにより得ることができる。

ここで上記変性を行う場合、使用できる有機溶媒としては、例えばジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、ブチルセロソルブ、エタノール、メタノール等の親水性有機溶媒、及びトルエン、キシレン、ヘキサン等の疎水性有機溶媒が挙げられる。

本発明の変性光触媒ゾルは、水及び／又は有機溶媒の非存在下において、光触媒粉体を、前述した変成剤化合物で変性



した後、水及び／又は有機溶媒に分散させることによって得ることができるが、この場合、光触媒の一次粒子の状態での変性は非常に困難であり、また生成する変性光触媒ゾルの体積平均分散粒子径も小さくできず不安定となるため好ましくない。

本発明の変性光触媒ゾルを得るのに好ましい方法は、体積平均粒子径200nm以下、好ましくは体積平均粒子径が1～100nmの光触媒(A)粒子を含む光触媒ゾルを使用し、変成剤化合物で前述した方法により変性する方法である。このような体積平均粒子径が比較的小さい光触媒粒子を含む光触媒ゾルは、例えば、光触媒として酸化チタンを例にとると、含水酸化チタンを塩酸、硝酸、アンモニア等の存在下で解膠させて、水熱処理をすることによって光触媒ゾルを得る際に、例えば、水熱処理の時間を調節することによって得ることができる。その際、水熱処理時間が短いほど体積平均粒子径の小さいものが得られる。

また、上記光触媒ゾルを変性剤化合物で変性する際、前述した変性の操作による光触媒部分の凝集が少ない（好ましくは無い）変性が特に好ましい。このような変性は例えば、上記のSi-H基含有化合物を変性剤化合物として用いることで行うことができる。

すなわち、本発明の変性光触媒ゾルとして好ましい形態は、体積平均粒子径が800nm以下である分散粒子が、光触媒

部分を有し、該光触媒部分の体積平均粒子径が200nm以下のものである。（この様な形態は、例えば0.01重量%以下に希釈した変性光触媒ゾルから作成したサンプルのTEM観察等によって確認できる。）さらに、この様な形態が長期に持続する変性光触媒ゾル（例えば、30℃で100日の静置保存によっても体積平均粒子径が800nm以下を保つ等）は、それから得られる皮膜の物性等が安定しており、非常に好ましい。

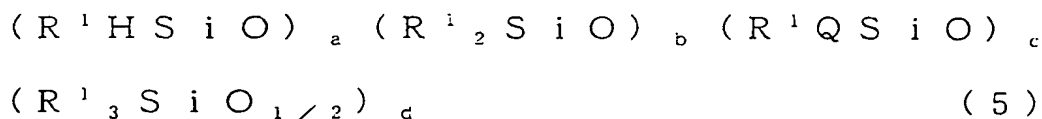
この様な変性光触媒ゾルを得るのに有用な変成剤化合物としては、例えば前述したSi-H基含有ケイ素化合物を挙げることができる。

本発明において、光触媒の変性に用いる変性剤化合物として、例えば上記平均組成式（4）で表されるSi-H基含有ケイ素化合物を選択した場合、上記変性の操作により混合液からは水素ガスが発生すると共に、光触媒粒子の変性に伴う体積平均粒子径の増加（光触媒粒子表面への変性剤化合物の固定化による体積平均粒子径の増加）が観察される。また、例えば光触媒として酸化チタンを用いた場合、上記変性の操作により、Ti-OH基の減少がIRスペクトルにおける3630～3640 $\text{cm}^{-1}$ の吸収の減少として観測される。

これらのことより、変成剤化合物としてSi-H基含有ケイ素化合物を選択した場合は、本発明の変性光触媒ゾルは、光触媒とSi-H基含有ケイ素化合物の単なる混合物ではな

く、化学結合等の何らかの相互作用をもったものであることが予測できるため非常に好ましい。実際、この様にして得られた変性光触媒ゾルは、分散安定性や化学的安定性、耐久性等が非常に優れた物となる。

上記平均組成式(4)で表されるSi-H基含有ケイ素化合物の例としては、例えば下記式(5)で表されるSi-H基含有化合物等を挙げることができる。



[式中、 $R^1$ は式(1)で定義した通りであり、 $Q$ は式(4)で定義した通りであり、

$a$ は1以上の整数であり、

$b$ 、 $c$ は0又は1以上の整数であり、

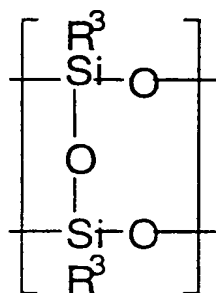
$(a + b + c) \leq 10000$ であり、そして

$d$ は0又は2であり、但し、 $(a + b + c)$ が2以上の整数であり且つ $d = 0$ の場合、式(5)で表される化合物は環状シリコン化合物であり、 $d = 2$ の場合、式(5)で表される化合物は鎖状シリコン化合物である。]

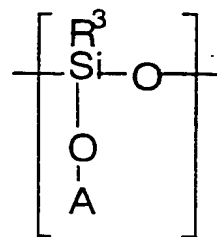
上記平均組成式(4)のSi-H基含有ケイ素化合物の他の例として、分子中に下記一般式(4')で表される繰り返し単位、下記一般式(4'')で表される繰り返し単位、末

端基 A を各々有し、該末端基 A が 1 つの酸素原子を介して繰返し単位中の珪素原子に結合しているシリコン化合物等も挙げることができる。

(4')



(4'')



〔式 (4') 及び式 (4'') において、 $\text{R}^3$  は水素原子、直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ～ 30 個のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数 6 ～ 20 のアリール基から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上からなる炭化水素基、又は下記 ① ～ ④ の機能性付与基を有する基である。

① 直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ～ 30 個のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、又はハロゲン

原子で置換されている炭素数 6 ～ 20 のアリール基、及び炭素数 1 ～ 30 のフルオロアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの疎水性基。

②カルボキシル基あるいはその塩、リン酸基あるいはその塩、スルホン酸基あるいはその塩、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの親水性基。

③エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、（環状）酸無水物基、ケト基、カルボキシル基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、エステル基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの反応性基。

④少なくとも 1 つの分光増感基。

A は、 $-SiR^4R^5R^6$ （ $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  は同じであっても異なってもよく、水素原子または直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ～ 30 個のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数 6 ～ 20 のアリール基から選ばれた炭化水素基を表す。）、水素原子、直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ～ 30 個のアルキル基、炭素数 5 ～

20 のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ～ 20 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数 6 ～ 20 のアリール基からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの基を表す。

また、式 (4') 及び式 (4'') で表される繰り返し単位を有する化合物は、少なくとも 1 個の Si-H 基を有する。]

上記、分子中に式 (4') で表される繰り返し単位、式 (4'') で表される繰り返し単位、末端基 A を各々有し、該末端基 A が 1 つの酸素原子を介して繰り返し単位中の珪素原子に結合しているシリコーン化合物は、例えばジオキサン等の溶媒中で、トリクロロシラン及び／又はオルガノトリクロロシラン（必要に応じ、さらにジオルガノジクロロシラン）と水を反応させて加水分解縮重合し、その後アルコール及び／又は式 (13) で表されるシリル化剤と反応させた後、必要に応じ後述するヒドロシリル化反応により機能性付与基を導入することによって得られる。

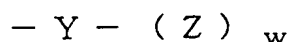


( $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  は同じであっても異なってもよく、水素原子または直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ～ 30 個の

アルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6～20のアリール基から選ばれた炭化水素基を表す。Zはハロゲン原子又は水酸基を表す。)

本発明の平均組成式(4)で表されるSi-H基含有ケイ素化合物において、Si-H基は光触媒を穏和な条件で選択性良く変性するための必須の官能基である。これに対し、平均組成式(4)中の加水分解性基Xは、同様に光触媒の変性に利用することもできるが、副反応が多く、得られる変性光触媒ゾルの安定性を悪くするため、その含有量は少ない方が好ましい。上記平均組成式(4)のより好ましい形態は、加水分解性基Xを実質的に含まない系である。

また、上記平均組成式(4)で表されるSi-H基含有ケイ素化合物として、機能性付与基含有基(Q)を有するものを選択すると、本発明で得られる変性光触媒ゾルに種々の機能を付与できるため好ましい。機能性付与基含有基(Q)は下記式で表される基であることが好ましい。



(式中、Yは分子量14～50、000のW価の有機基を表し、

Zは上記機能性付与基①～④からなる群から選ばれる少な

くとも1つであり、

Wは1～20の整数である。)

例えば機能性付与基含有基(Q)として、カルボキシル基あるいはその塩、リン酸基あるいはその塩、スルホン酸基あるいはその塩、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基(式(4)中の②)を有する基を選択すると、得られる変性光触媒の水に対する分散安定性が非常に良好なものとなるため、本発明の体積平均分散粒子径が800nm以下の変性光触媒ゾル(ヒドロゾル)を容易に得ることができるので好ましい。

ここで、上記親水性基の好ましい具体例として、例えば上記式(7)で表されるポリオキシエチレン基や上記式(8)で表されるスルホン酸基あるいはその塩、さらには上記式(9)で表されるカルボキシル基あるいはその塩等を挙げることができる。

また、例えば機能性付与基含有基(Q)として、疎水性基である炭素数1～30のフルオロアルキル基を有する基を選択すると(この場合平均組成式(4)は式(1)及び/又は式(2)と式(3)の構造単位を有する化合物となる)、得られる変性光触媒は表面エネルギーの非常に小さいものとなり、本発明の変性光触媒ゾルは後述する自己傾斜性が大きくなるばかりか、非常に疎水性の高い皮膜を得ることも可能と



なるものとなる。

また、例えば機能性付与基含有基（Q）として、エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、酸無水物基、ケト基、カルボキシル基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、エステル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基（式（4）中の③）を含有する基を選択すると本発明の変性光触媒ゾルは架橋性を有し、耐久性等に優れた被膜を形成することができるので好ましい。

ここで、上記反応性基として上記式（6）で表されるヒドラジン残基を含む1価の基及び／又はケト基を含む1価の基を有するものを選択した場合、本発明の変性光触媒ゾルは低温硬化性と貯蔵安定性を兼ね備え、耐水性、耐汚染性、硬度等に優れた被膜を形成するのに有用なヒドラゾン（セミカルバゾン）架橋が可能となるため、特に好ましい。

また、例えば機能性付与基含有基（Q）として、上記した分光増感基（式（4）中の④）を有するものを選択すると、本発明の変性光触媒ゾルは、紫外線領域だけでなく、可視光領域及び／又は赤外光領域の光の照射によっても触媒活性や光電変換機能を発現することができる。

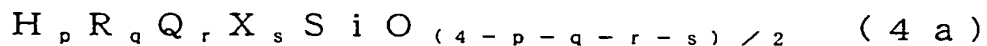
上記機能性付与基含有基（Q）は、上述したものから少なくとも1種以上を選択して用いることができる。特に、変性する光触媒として光触媒ヒドロゾルを選択した場合、親水性

基（式（４）中の②）と他の機能性付与基（式（４）中の①、③、④）を併用した系は、生成する機能性付与基を有する変性光触媒ゾルの安定性が良好となるため好ましい。

本発明において、上述した平均組成式（４）で表される  $\text{Si-H}$  基含有ケイ素化合物であって、機能性付与基含有基（ $Q$ ）を有するもの（下記平均組成式（４a））を得る方法としては、

（a）下記平均組成式（１４）で表される  $\text{Si-H}$  基含有化合物と、機能性付与基（式（４）中の①～④）を有する炭素－炭素不飽和結合化合物をヒドロシリル化反応させる方法。

（b）下記平均組成式（１４）で表される  $\text{Si-H}$  基含有化合物と、反応性基（式（４）中の③）を有する炭素－炭素不飽和結合化合物をヒドロシリル化反応させて反応性基を有する  $\text{Si-H}$  基含有化合物を得た後、該反応性基と反応性を有する機能性付与基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。



（式中、 $R$ 、 $Q$ 、及び  $X$  は式（４）で定義した通り、

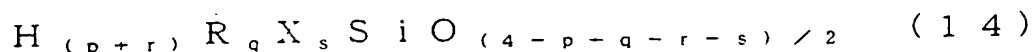
$$0 < p < 4,$$

$$0 < q < 4,$$

$$0 < r < 4,$$

$$0 \leq s < 2 \text{ であり、}$$

( $p + q + r + s$ ) < 4 である。)



(式中、R 及び X は式 (4) で定義した通り。

$0 < p < 4$ 、

$0 < q < 4$ 、

$0 < r < 4$ 、

$0 \leq s < 2$  であり、

( $p + q + r + s$ ) < 4 である。)

まず、機能性付与基を有する Si-H 基含有ケイ素化合物を得る方法として、上述した (a) の方法 (以下 (a) - 方法) について説明する。

(a) - 方法において、上記式 (14) で表される Si-H 基含有化合物に、機能性付与基として直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ~ 30 個のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、もしくは置換されていないか或いは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数 6 ~ 20 のアリール基から選ばれた疎水性基を導入する場合に用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-ヘキセン、シクロヘキセン、5-ノルボルネンの

如きオレフィン類、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、2-エチルヘキサン酸アリル、安息香酸アリル等のアリルエステル類、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリル-n-ヘキシルエーテル、アリルシクロヘキシルエーテル、アリル-2-エチルヘキシルエーテル、アリルフェニルエーテル等のアリルエーテル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、クロトン酸エステル類等の炭素-炭素不飽和結合化合物等が挙げられる。これらのうち、末端オレフィン類、5-ノルボルネン類、アリルエステル類、アリルエーテル類が反応性の面で好ましい。

上記式(14)で表されるSi-H基含有化合物に、機能性付与基として炭素数1~30のフルオロアルキル基を導入する場合に用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、例えば式(15)で表されるパーフルオロアルキル基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、アリルエステル類、ビニ

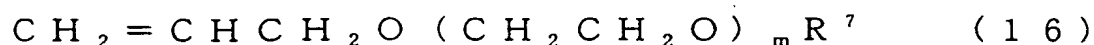
ルエーテル類、（メタ）アクリル酸エステル類等を用いることができる。



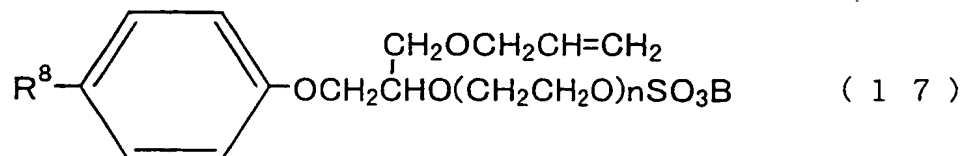
（式中、 $g$  は 0 ～ 29 の整数を表す。）

上記式（14）で表される  $Si-H$  基含有化合物に親水性基を導入するのに用いる炭素－炭素不飽和結合化合物としては、カルボキシル基あるいはその塩、リン酸基あるいはその塩、スルホン酸基あるいはその塩、ポリオキシアルキレン基、環状酸無水物からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン誘導体等が挙げられる。

上記親水性基を有する炭素－炭素不飽和結合化合物の好ましい具体例として、例えば式（16）で表されるポリオキシエチレン基含有アリルエーテルや式（17）で表されるスルホン酸基あるいはその塩を含む1価の基を有するアリルエーテル、さらには5－ノルボルネン－2，3－ジカルボン酸無水物等を挙げることができる。



(式中、 $m$ は1～1,000の整数を表す。 $R^7$ は、水素原子或いは直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基を表す。)



(式中、 $n$ は1～100の整数を表す。 $R^8$ は、直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基を表す。)

$B$ は、水素原子、アルカリ金属、下記式で表されるアンモニウム又は置換アンモニウムを表す。



( $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換されていないか或いは水酸基で置換されている直鎖状または分岐状の炭素数1～20のアルキル基を表す。))

また、上記式(14)で表されるSi-H基含有化合物に反応性基を導入するのに用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、酸無水物基、ケト基、カルボキシル基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カ

ーボネート基、エステル基からなる群から選ばれた少なくとも1種の反応性基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、アリルエステル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン誘導体等が挙げられる。

上記反応性基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物の好ましい具体例として、例えばアリルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸アリル、ジアリルエーテル、ジアリルフタレート、(メタ)アクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、エチレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、無水マレイン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、5-ヘキセン-2-オン、アリルイソシアネート、アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、アリルアミン、アリルイソチオシアネート、アリルセミカルバジド、(メタ)アクリル酸ヒドラジド、4-アリルオキシメチル-2-オキソ-1,3-ジオキソラン等を挙げることができる。

また、上記式(14)で表されるSi-H基含有化合物に分光増感基を導入するのに用いる炭素-炭素不飽和結合化合物としては、前述した分光増感基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、アリルエステル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン誘導体等が挙げられる。これらは、例えば前述した反応性基

を有する炭素－炭素不飽和結合化合物と、該反応性基と反応性を有する増感色素との反応によって容易に得ることができる。

例えば、反応性基を有する炭素－炭素不飽和結合化合物の反応性基がエポキシ基、（環状）酸無水物、イソシアネート基、イソチオシアネート基、環状カーボネート基、エステル基、ケト基、（メタ）アクリロイル基の場合は、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、ヒドラジン残基、（メタ）アクリロイル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの官能基を有する増感色素であり、逆に反応性基を有する炭素－炭素不飽和結合化合物の反応性基がアミノ基、カルボキシル基、水酸基、ヒドラジン残基、（メタ）アクリロイル基の場合は、エポキシ基、（環状）酸無水物、イソシアネート基、イソチオシアネート基、環状カーボネート基、エステル基、ケト基、（メタ）アクリロイル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの官能基を有する増感色素が挙げられる。

上記反応性基を有する炭素－炭素不飽和結合化合物とそれに反応性を有する増感色素との反応は、各々の反応性基の種類に応じた反応温度、反応圧力、溶媒等の反応条件を選択して実施できる。その際、増感色素の安定性の点から、反応温度としては300℃以下が好ましく、150℃以下0℃以上がさらに好ましい。

（a）－方法において、上記炭素－炭素不飽和結合化合物



と上記平均組成式(14)で表されるSi-H基含有化合物のヒドロシリル化反応は、好ましくは触媒の存在下、有機溶媒の存在下あるいは非存在下において0～200℃で炭素-炭素不飽和結合化合物と平均組成式(14)で表されるSi-H基含有化合物を接触させることにより行うことができる。

ヒドロシリル化反応の触媒としては、白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の化合物が適しているが、特に白金の化合物とパラジウムの化合物が好適である。白金の化合物としては、例えば塩化白金(II)、テトラクロロ白金酸(II)、塩化白金(IV)、ヘキサクロロ白金酸(IV)、ヘキサクロロ白金(IV)アンモニウム、ヘキサクロロ白金(IV)カリウム、水酸化白金(II)、二酸化白金(IV)、ジクロロージシクロペンタジエニル-白金(II)、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-オレフィン錯体や白金の単体、アルミナやシリカや活性炭に固体白金を担持させたものが挙げられる。パラジウムの化合物としては、例えば塩化パラジウム(II)、塩化テトラアンミンパラジウム(II)酸アンモニウム、酸化パラジウム(II)等が挙げられる。

また、ヒドロシリル化反応に使用できる有機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチ

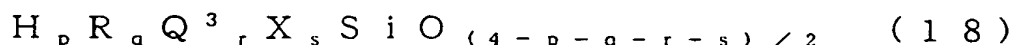
ルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等やこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

次に、機能性付与基を有するSi-H基含有ケイ素化合物を得る方法として、上述した(b)の方法(以下(b)-方法)について説明する。

(b)-方法において使用される反応性基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物としては、(a)-方法において述べたものを挙げることができる。また、上記平均組成式

(14)で表されるSi-H基含有化合物と該反応性基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物とのヒドロシリル化反応は、(a)-方法で述べたヒドロシリル化反応と同じ条件で実施することができる。

(b)-方法によると、上記ヒドロシリル化反応によって下記式(18)で表される平均組成を有する、反応性基を有するSi-H基含有ケイ素化合物を得ることができる。



(式中、R及びXは式(4)で定義した通りであり、

$Q^3$  は、エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、酸無水物基、ケト基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、エステル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの反応性基を有する1価の基を表し、

$$0 < p < 4,$$

$$0 < q < 4,$$

$$0 \leq r < 4,$$

$$0 \leq s < 2 \text{ であり、}$$

$$(p + q + r + s) < 4 \text{ である。}$$

また、上記 (b) - 方法において、反応性基を有する  $S_i$  - H 基含有ケイ素化合物 [平均組成式 (18)] と反応性を有する機能性付与基含有化合物としては、例えば、反応性基を有する  $S_i$  - H 基含有ケイ素化合物の該反応性基がエポキシ基、酸無水物、イソシアネート基、イソチオシアネート基、環状カーボネート基、エステル基、ケト基、(メタ)アクリロイル基の場合は、アミノ基、カルボキシル基、水酸基、ヒドラジン残基、(メタ)アクリロイル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの官能基を有する機能性付与基含有化合物であり、逆に該反応性基がアミノ基、カルボキシル基、水酸基、ヒドラジン残基、(メタ)アクリロイル基の場合は、エポキシ基、酸無水物、イソシアネート基、イソチオシアネート基、環状カーボネート基、エステル基、ケト基、(メ

タ) アクリロイル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの官能基を有する機能性付与基含有化合物が挙げられる。ここで、機能性付与基含有基とは上述した平均組成式(4)中における機能性付与基含有基(Q)と同様である。

上記平均組成式(18)で表される反応性基を有するSi-H基含有ケイ素化合物とそれに反応性を有する機能性付与基含有化合物との反応は、各々の反応性基の種類に応じた反応温度、反応圧力、溶媒等の反応条件を選択して実施できる。その際、Si-H基の安定性の点から、反応温度としては300℃以下が好ましく、150℃以下0℃以上がさらに好ましい。

本発明の変性光触媒ゾルにおいて、上述した機能性付与基を有する変性光触媒ゾルを得る方法としては、

(I) 光触媒ゾルを、上記平均組成式(4a)で表される機能性付与基を有するSi-H基含有化合物を用い、前述した方法で変性する方法。

(II) 光触媒ゾルを、上記平均組成式(18)で表される反応性基を有するSi-H基含有ケイ素化合物で変性した後、同じく前述した該反応性基と反応性を有する機能性付与基含有化合物を反応させる方法を挙げることができる。

ここで、(II)の方法において反応性基を有するSi-H基含有ケイ素化合物で変性された光触媒ゾルと該反応性基と反応性を有する機能性付与基含有化合物との反応は、前述し

た (b) - 方法における反応性基を有する  $\text{Si}-\text{H}$  基含有ケイ素化合物と該反応性基と反応性を有する機能性付与基含有化合物との反応と同様に行うことができる。

ところで、上述した平均組成式 (4) で表される  $\text{Si}-\text{H}$  基含有ケイ素化合物による光触媒の変性は、 $\text{Si}-\text{H}$  基に対し脱水素縮合触媒として働く物質が光触媒に固定された状態において  $0 \sim 100^\circ\text{C}$  で実施するのがより好ましい。

この場合、あらかじめ光還元法等の方法で脱水素縮合触媒として働く物質を光触媒に固定し、 $\text{Si}-\text{H}$  基含有ケイ素化合物で変性しても良いし、脱水素縮合触媒として働く物質の存在下に  $\text{Si}-\text{H}$  基含有ケイ素化合物で光触媒を変性しても良い。後者の場合、脱水素縮合触媒として働く物質は物理吸着や光還元によって光触媒に固定され  $\text{Si}-\text{H}$  基含有ケイ素化合物で変性されることになる。

ここで  $\text{Si}-\text{H}$  基に対し脱水素縮合触媒として働く物質とは、 $\text{Si}-\text{H}$  基と光触媒表面に存在する水酸基（酸化チタンの場合は  $\text{Ti}-\text{OH}$  基）やチオール基、アミノ基、カルボキシル基等の活性水素基、さらには水等との脱水素縮合反応を加速する物質を意味し、該脱水素縮合触媒として働く物質を光触媒に固定化することにより温和な条件で選択的に光触媒表面を変性することが可能となる。

該  $\text{Si}-\text{H}$  基に対し脱水素縮合触媒として働く物質としては、例えば白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パ

ラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の単体及びその化合物や、銀、鉄、銅、コバルト、ニッケル、錫等の単体及びその化合物が挙げられる。これらの中で白金族触媒が好ましく、白金の単体及びその化合物が特に好ましい。

以下、白金を光触媒ゾルに光還元法で変性する方法を例にとって説明する。

まず、白金溶液を光触媒ゾル溶液に固形分として0.001～5重量%を添加する。ここで白金溶液のpHを光触媒ゾル溶液とほぼ同じにし、光触媒ゾルの溶液中のゼータ電位をなるべく変化させないようにすることにより、光触媒ゾルの単分散性を維持することが好ましい。

ここで白金溶液とは白金を含む塩と溶媒からなる溶液をいう。白金を含む塩としては、例えば塩化白金(Ⅱ)、テトラクロロ白金酸(Ⅱ)、塩化白金(Ⅳ)、ヘキサクロロ白金酸(Ⅳ)、ヘキサクロロ白金(Ⅳ)アンモニウム、ヘキサクロロ白金(Ⅳ)カリウム、水酸化白金(Ⅱ)、二酸化白金(Ⅳ)、ジクロロージシクロペンタジエニル白金(Ⅱ)、白金ービニルシロキサン錯体、白金ーホスフィン錯体、白金ーオレフィン錯体等を使用することができる。また溶媒としては水、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ジオキサン、テトラヒドルフラン、トルエン等が使用できる。白金溶液における、白金を含む塩の濃度は、0.001～80重量%が好ましい。

次に光触媒ゾル溶液と白金塩溶液との混合物を攪拌しながら、光触媒に電子と正孔を生成させることが可能な波長の光（好ましくは紫外線を含む光）を照射する。ここで光を照射する光源は、例えば紫外線ランプ、B L Bランプ、キセノンランプ、水銀灯、蛍光灯などが挙げられる。

光の照射方法も基本的には問わないが、容器として透明のものを用いる場合でも容器の壁面が光を吸収するため、容器の開口部から光を照射するほうがよい。

光源と容器との距離は数cm～数10cm程度がよい。近すぎると光源から発する熱により試料溶液の上面が乾くおそれがあり、遠すぎると照度が低下するからである。照射時間は光源の照度により異なるが数秒～数10分程度照射すれば白金が光触媒粒子に強固に付着する。

本発明の変性光触媒ゾルは、変性光触媒が水及び／又は有機溶媒に安定性良く分散したものである。

本発明の変性光触媒ゾルにおける、変性光触媒粒子の平均粒子径は、体積平均粒子径で、800nm以下である。なおこの平均粒子径は、本発明の変性光触媒ゾル中に分散している状態における平均粒子径を指すものであり、変性光触媒ゾル中から分離された状態における平均粒子径ではない。

変性光触媒粒子の平均粒子径が800nmより大きいと、該変性光触媒ゾルの分散安定性が悪く、変性光触媒ゾル自体はもとより、変性光触媒ゾルと樹脂とを包含する変性光触媒

組成物でさえコーティング剤として用いることができない。

本発明において、変性光触媒ゾルの分散安定性をさらに優れたものにし、成膜性等の種々の機能が効率的に発現されるようにするためには、変性光触媒粒子の平均粒子径が、体積平均粒子径で400nm以下であることが好ましく、より好ましくは200nm以下、さらに好ましくは1nm以上100nm以下、特に好ましくは5nm以上80nm以下である。

なお、従来、二酸化チタンなどで単に粒径として表示されている数値は、多くの場合一次粒子径であり、凝集による二次粒子径を考慮した数値ではない。

本発明の変性光触媒ゾルは、液体媒体中に、上記のような変性光触媒粒子が、分散されてなるゾルである。本発明の変性光触媒ゾルにおいて、変性光触媒粒子の含有量は、変性光触媒ゾルの重量に対し0.01～70重量%が好ましく、より好ましくは0.1～50重量%である。

液体媒体の種類には特に限定はないが、水及び／又は有機溶媒を用いることができる。使用できる有機溶媒としては、例えばジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、ブチルセロソルブ、エタノール、メタノール等の親水性有機溶媒、及びトルエン、キシレン、ヘキサン等の疎水性有機溶媒が挙げられる。

また、変性する光触媒の形態として光触媒ヒドロゾル〔実



質的に水を分散媒とし、その中に光触媒粒子が解膠されたゾルを意味する（ここで、実質的に水を分散媒とするとは、分散媒中に水が80%程度以上含有されていることを意味する）]を用いた場合は、水系の変性光触媒ゾルを得ることができる。また、この様にして得られた水系の変性光触媒ゾルからは、その分散媒を有機溶媒に溶媒置換することによって変性光触媒オルガノゾル[実質的に有機溶媒を分散媒とし、その変性光触媒粒子が安定に分散されたゾルを意味する（ここで、実質的に有機溶媒を分散媒とするとは、有機溶媒が80%程度以上含有されている液を分散媒とすることを意味する）]を得ることもできる。

水系の変性光触媒ゾルを有機溶媒で溶媒置換する方法としては、例えば、

(i) 水系の変性光触媒ゾルに有機溶媒を添加した後、水を減圧あるいは常圧下で加熱除去する方法、

(ii) 水系の変性光触媒ゾルの水を減圧あるいは常圧下で加熱除去した後、有機溶媒を添加する方法、

(iii) 水系の変性光触媒ゾル中の変性光触媒を有機溶媒で溶媒抽出する方法等が挙げられる。

ここで、溶媒置換するのに使用される有機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、エタノール、n-ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類、ブチルセロソ

ルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等のグリコール誘導体類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジブチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン、酸類、アルカリ類等やこれらの1種以上の混合物が挙げられる。それらの中で方法(i)で溶媒置換する場合は、例えばブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、エチレングリコール、エタノール等の親水性有機溶媒の使用が好ましく、方法(iii)で溶媒置換する場合はトルエン、キシレン、ヘキサン、酢酸ブチル等の疎水性有機溶媒の使用が好ましい。

本発明の変性光触媒ゾルは、そのまま変性光触媒コーティング剤として用いても良いし、後述する機能性物質とからなる光触媒組成物として使用することもできる。

本発明における光触媒組成物は、上記変性光触媒ゾル

(C) と機能性物質 (D) の固形分重量比 (C) / (D) = 0.0001 ~ 100 であることが好ましい。また、(C) / (D) = 0.001 ~ 10 の割合からなることがより好ましい。

上記機能性物質として樹脂を用いる場合に関して以下に説明する。

本発明の光触媒組成物に使用できる樹脂としては、全ての合成樹脂及び天然樹脂が使用可能である。また、その形態については、ペレットであっても溶媒に溶解あるいは分散した形態であっても良く、特に制限はないが、コーティング用としての樹脂塗料の形態が最も好ましい。

本発明に使用できる樹脂塗料としては特に制限はなく、公知のものを用いることができる。樹脂塗料の例としては、油性塗料、ラッカー、溶剤系合成樹脂塗料（アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、フッ素樹脂系、シリコン-アクリル樹脂系、アルキド樹脂系、アミノアルキド樹脂系、ビニル樹脂系、不飽和ポリエステル樹脂系、塩化ゴム系等）、水系合成樹脂塗料（エマルジョン系、水性樹脂系等）、無溶剤合成樹脂塗料（粉体塗料等）、無機質塗料、電気絶縁塗料等を挙げることができる。

これらの樹脂塗料の中で、光触媒に対し難分解性であるシリコン系樹脂やフッ素系樹脂、さらにはシリコン系樹脂とフッ素系樹脂の併用系の樹脂塗料が好ましく用いられる。

このようなシリコン系樹脂としては、例えばアルコキシシラン及び／又はオルガノアルコキシシランやそれらの加水分解生成物（ポリシロキサン）及び／又はコロイダルシリカ、さらにはシリコン含有量1～80重量%のアクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ウレタン-シリコン樹脂やアルコキシシラン及び／又はオルガノアルコキシシランやそれらの加水分解生成物（ポリシロキサン）及び／又はコロイダルシリカを1～80重量%含有する樹脂等が挙げられる。これらのシリコン系樹脂は、溶剤に溶けたタイプ、分散タイプ、粉体タイプのいずれであっても良く、また架橋剤、触媒等の添加剤が含まれていても良い。

上記アルコキシシラン及び／又はオルガノアルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ペンチルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘプチルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリメトキシシラ

ン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピル

トリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジー n - プロピルジメトキシシラン、ジー n - プロピルジエトキシシラン、ジー i - プロピルジメトキシシラン、ジー i - プロピルジエトキシシラン、ジー n - ブチルジメトキシシラン、ジー n - ブチルジエトキシシラン、ジー n - ペンチルジメトキシシラン、ジー n - ペンチルジエトキシシラン、ジー n - ヘキシルジメトキシシラン、ジー n - ヘキシルジエトキシシラン、ジー n - ヘプチルジメトキシシラン、ジー n - ヘプチルジエトキシシラン、ジー n - オクチルジメトキシシラン、ジー n - オクチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のジアルコキシシラン類；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン類等を挙げることができる。これらのうち、トリアルコキシシラン類、ジアルコキシシラン類が好ましく、またトリアルコキシシラン類としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好ましく、またジアルコキシシラン類としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。また、これらのアルコキシシラン及び／又はオルガノアルコキシシランは、単独でまたは2種以上を混合して使用することがで

きる。

上記アルコキシシラン及び／又はオルガノアルコキシシランが加水分解生成物（ポリシロキサン）として使用されるとき、該部分縮合物のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Mw」という。）は、好ましくは400～100,000、さらに好ましくは800～50,000である。

また、上記フッ素系樹脂としては、例えばPTFEやポリフッ化ビニリデン、さらにはフッ素含有量1～80重量%のアクリルーフッ素樹脂、エポキシーフッ素樹脂、ウレタンーフッ素樹脂やフルオロオレフィンと炭素－炭素不飽和化合物（ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリル化合物、（メタ）アクリル酸エステル類等）との共重合体等が挙げられる。これらのフッ素系樹脂は、溶剤に溶けたタイプ、分散タイプ、粉体タイプのいずれであっても良く、また架橋剤、触媒等の添加剤が含まれていても良い。

また、本発明の変性光触媒ゾルが、エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、酸無水物基、ケト基、カルボキシル基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、エステル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を含有する化合物で変性されたものである場合、変性光触媒ゾルが有する該反応性基と反応性を有する官能基を含有する化合物又は樹脂と混合して、光触媒組成物として使用すること

が好ましい。得られる光触媒組成物中には、変性光触媒ゾルに含まれる反応性基と上記化合物又は樹脂の官能基とが一部反応することもあるが（40℃以下の温度及び8時間の貯蔵期間における反応率が50%以下）、光触媒組成物の大部分は変性光触媒ゾルと上記化合物又は樹脂との混合物からなる。

これらの中で、該反応性基としてヒドラジン残基及び／又はケト基を有する本発明の変性光触媒ゾルと、機能性物質としてポリヒドラジン化合物及び／又はポリカルボニル化合物とを含む光触媒組成物は、低温硬化性と貯蔵安定性を兼ね備え、耐水性、耐汚染性、硬度等に優れたヒドラゾン結合又はセミカルバゾン結合による架橋皮膜を形成するので特に好ましい。

上記ポリヒドラジン化合物としては、ポリヒドラジド化合物、ポリセミカルバジド化合物、炭酸ポリヒドラジド類等が挙げられる。

これらの中で好ましいポリヒドラジン化合物としては、アジピン酸ジヒドラジドや、国際出願公開公報第WO96/01252号明細書で提案されているポリセミカルバジド誘導体を挙げることができる。

また、上記ポリカルボニル化合物としては、例えばカルボニル基を含有する共重合体、日本国特開平2-238015号公報に記載されているがごときヒドロキシアセトン等のカルボニル基のあるモノまたはポリアルコールを原料とするカ



ルボニル基含有ポリウレタン類、アセトアセチル化ポリビニルアルコール、アセトアセチル化ヒドロキシアルキルセルロース等、及びこれらの併用が挙げられる。

これらの中で好ましいポリカルボニル化合物は、カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体（イ）と、該単量体（イ）と共重合可能なエチレン性不飽和単量体（ロ）とを共重合することによって得られるカルボニル基を含有する共重合体であり、さらに好ましくはポリカルボニル化合物が、カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体（イ）0.1～30重量%と、該単量体（イ）と共重合可能なエチレン性不飽和単量体（ロ）70～99.9重量%とを共重合することによって得られるカルボニル基を含有する共重合体である。

カルボニル基含有エチレン性不飽和単量体（イ）としては、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、アクロレイン、ビニルメチルケトン、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、ホルミルスチロール等や、その併用が挙げられる。

単量体（イ）と共重合可能なエチレン性不飽和単量体（ロ）としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、カルボキシ基を持つエチレン性不飽和単量体類、エポキシ基を持つエチレン性不飽和単量体類、アクリルアミド系単量体、メタクリルアミド系単量体、シアン化ビニル類等が挙げられ、（メタ）アクリル酸エステルの例としては、ア

ルキル部の炭素数が1～18の(メタ) アクリル酸アルキルエステル、アルキル部の炭素数が1～18の(メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、エチレンオキシド基の数が1～100個の(ポリ) オキシエチレン(メタ) アクリレート、プロピレンオキシド基の数が1～100個の(ポリ) オキシプロピレン(メタ) アクリレート、エチレンオキシド基の数が1～100個の(ポリ) オキシエチレンジ(メタ) アクリレート等が挙げられる。(メタ) アクリル酸エステルの具体例としては、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸n-ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ドデシル等が挙げられる。(メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの具体例としては、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ドデシル等が挙げられる。(ポリ) オキシエチレン(メタ) アクリレートの具体例としては、(メタ) アクリル酸エチレングリコール、(メタ) アクリル酸エチレングリコールモノメチルエーテル、(メタ) アクリル酸ジエチレングリコール、(メタ) アクリル酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、(メタ) アクリル酸テトラエチレングリコール、メトキシ(メタ) アクリル

酸テトラエチレングリコール等が挙げられる。(ポリ)オキシプロピレン(メタ)アクリレートの具体例としては、(メタ)アクリル酸プロピレングリコール、(メタ)アクリル酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、(メタ)アクリル酸ジプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、(メタ)アクリル酸テトラプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸テトラプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。(ポリ)オキシエチレンジ(メタ)アクリレートの具体例としては、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、メトキシ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール等が挙げられる。

カルボキシル基を持つエチレン性不飽和単量体類として具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、マレイン酸の半エステル、クロトン酸などがあり、(メタ)アクリルアミド系単量体類としては、例えば(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどがあり、シアン化ビニル類としては、例えば(メタ)アクリロニトリルなどがある。

エポキシ基を持つエチレン性不飽和単量体類として具体的には、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸

2, 3-シクロヘキセンオキサイド、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

また上記以外の具体例としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、ブタジエン等のジエン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、*n*-酪酸ビニル、安息香酸ビニル、*p*-*t*-ブチル安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、酢酸イソプロペニル、プロピオン酸イソプロペニル等のカルボン酸イソプロペニルエステル類、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物、酢酸アリル、安息香酸アリル等のアリルエステル類、アリルエチルエーテル、アリルフェニルエーテル等のアリルエーテル類、さらにγ-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、パーフルオロメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロプロピロメチル(メタ)アクリレート、ビニルピロリドン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル

酸アリル等やそれらの併用が挙げられる。

ポリカルボニル化合物は、懸濁重合、乳化重合又は溶液重合により製造することが好ましく、乳化重合によって得られるラテックスであることはさらに好ましい。この場合、乳化剤として反応性乳化剤を使用すると、得られるラテックスと本発明の変性光触媒組成物から生成する皮膜は耐水性の良好なものとなるので好ましい。

上記ポリカルボニル化合物を得るに当たって、ラジカル重合触媒として、熱または還元性物質などによってラジカル分解してエチレン性不飽和単量体の付加重合を起こさせるもので、水溶性または油溶性の過硫酸塩、過酸化物、アゾビス化合物等が使用される。その例としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-ジアミノプロパン)ヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等があり、その量としてはエチレン性不飽和単量体に対して通常0.1～1重量%配合される。通常は常圧下、65～90℃の重合温度で実施されるのが好ましいが、モノマーの重合温度における蒸気圧等の特性に合わせ、高圧下でも実施することができる。なお、重合速度の促進、及び70℃以下での低温の重合を望まれるときには、例えば重亜硫酸ナトリウム、塩化第

一鉄、アスコルビン酸塩、ロンガリット等の還元剤をラジカル重合触媒と組み合わせて用いると有利である。さらに分子量を調節するために、ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤を任意に添加することも可能である。

また、上記ポリカルボニル化合物を重合する際あるいは重合後に、前述したアルコキシシラン及び／又はオルガノアルコキシシランやそれらの加水分解生成物（ポリシロキサン）及び／又はコロイダルシリカで該ポリカルボニル化合物を0.1～80重量%の変性量で変性すると、本発明の変性光触媒ゾルとからなる光触媒組成物からは非常に耐候性の良好な被膜を得ることができるため好ましい。

本発明の光触媒組成物は、本発明の変性光触媒ゾルと上述した樹脂等の機能性物質を混合することによって得ることができるし、また該変性光触媒ゾルの存在下にエチレン性不飽和単量体（上記カルボニル基を有する共重合体を得るのに例示したエチレン性不飽和単量体等）及び／又は加水分解性シラン化合物（上記アルコキシシラン及び／又はオルガノアルコキシシランやそれらの加水分解生成物等）をラジカル重合や重縮合させることによって得ることもできる。この際、本発明の変性光触媒ゾルが（メタ）アクリロイル基の如きエチレン性不飽和単量体と反応性を有する基及び／又はヒドロキシシリル基の如く加水分解性シラン化合物と反応性を有する基を含有すると、得られる変性光触媒組成物は該変性光触媒

と樹脂とが化学結合を介して複合化された変性光触媒－樹脂複合組成物となるため好ましい。

また、本発明においては、上記の機能性物質として、該変性光触媒ゾル中の変性光触媒粒子より表面エネルギーの大きい化合物を用いることが好ましい。そのような化合物を含有する光触媒組成物は、変性光触媒の分布について自己傾斜性を有する（以下、屢々、「自己傾斜型の光触媒組成物」と称す）。従って、それから形成される皮膜を有する基材やそれから形成される構造材料等の成形体が、変性光触媒の分布に関して異方性を有するものとなる。即ち、自己傾斜型の変性光触媒組成物は、上記の皮膜又は成形体の形成過程において変性光触媒が皮膜や成形体の内部から表面側に向かって多くなるような濃度勾配を有する構造を自律的に形成することができる（このような機能を以下、屢々、「自己傾斜機能」と称す）。該自己傾斜型の変性光触媒組成物から得られた皮膜や成形体等の表面における変性光触媒の含有率は、変性光触媒の総含有量に対し5～100重量%、好ましくは50～100重量%、内部（例えば、被膜の場合は基材との接触面、成形体の場合は中心部）において0～50重量%、好ましくは0～10重量%であり、かつ表面と内部との含有率の比が1.5以上となる。

上記の機能を発現するために、変性光触媒ゾルの体積平均粒子径が800nm以下であることが重要である。すなわち

変性光触媒ゾルの体積平均粒子径が800nmより大きくなると、該変性光触媒ゾル中の変性光触媒の自己傾斜機能は非常に小さくなる。本発明で、自己傾斜型の変性光触媒組成物としてより好適に使用できる変性光触媒ゾルとしては、体積平均粒子径が200nm以下のものが自己傾斜機能の発現のために望ましい。より好ましくは100nm以下1nm以上、さらに好ましくは50nm以下5nm以上のものが特に好ましい。

また、上記自己傾斜型の変性光触媒組成物において、本発明の変性光触媒の自己傾斜機能を発揮する要因の1つは、上記(1)～(3)の構造単位由来の低い表面エネルギーであると考えられる。よって本発明の自己傾斜型の変性光触媒組成物に使用される機能性物質は、その表面エネルギーが変性光触媒よりも大きい化合物であることが必要であり、表面エネルギーが変性光触媒よりも2ダイン/cm以上大きいものが好ましい。

ここで、上記表面エネルギーは例えば以下の方法で測定することができる。すなわち、上記自己傾斜型の変性光触媒組成物を構成する変性光触媒ゾル及び変性光触媒以外の化合物から各々それらの皮膜を有する基材や構造材料等の部材を調整し、脱イオン水を滴下して20℃における接触角( $\theta$ )を測定し、下記のS e l lとN e u m a n nの実験式により、各々の表面エネルギーを求めることができる。



$$\cos \theta = \frac{(0.015 \gamma_s - 2) \times \sqrt{\gamma_s \times \gamma_l} + \gamma_l}{\gamma_l \times (0.015 \times \sqrt{\gamma_s \times \gamma_l} - 1)}$$

[式中、 $\gamma_s$  は脱イオン水の接触角を測定した皮膜（または成形体）の表面エネルギー（ダイン／cm）を表し、 $\gamma_l$  は水の表面エネルギー { 72.8 ダイン／cm（20℃） } を表わす。]

本発明の変性光触媒組成物において、自己傾斜型の変性光触媒組成物に使用できる高表面エネルギー化合物としては、上記条件を満たす表面エネルギーを有すればよく特に制限されないが、各種単量体、合成樹脂及び天然樹脂等が挙げられ、また皮膜や成形体の形成後に、乾燥、加熱、吸湿、光照射等により硬化するものも挙げることができる。

また、本発明の上記自己傾斜型の変性光触媒組成物に用いることができる高表面エネルギー化合物としては、そのもの自体が組成物であり、その組成物のうちの変性光触媒に対する難分解性である成分の濃度が、皮膜や成形体の内部から表面に向かって高くなるような傾斜構造をとることができるシリコン系樹脂組成物及び／又はフッ素系樹脂組成物が好ましく用いられる。

上記シリコン系樹脂組成物及び／又はフッ素系樹脂組成物

としては、例えば日本国特開平10-72569号公報等で提案されている様な、アルコキシシラン及び／又はオルガノアルコキシシランやそれらの加水分解生成物（ポリシロキサン）を0.1～50重量％含有するフッ素系樹脂組成物及び／又はアクリル系樹脂組成物等を挙げることができる。これらの樹脂組成物は、架橋剤、触媒等の添加剤が含まれていても良い。

また、自己傾斜型の変性光触媒組成物の形態については、ペレットであっても溶媒に溶解あるいは分散した形態であっても良く、特に制限はないが、コーティング用としての樹脂塗料の形態が最も好ましい。

本発明における変性光触媒組成物であって、自己傾斜型の変性光触媒組成物における上記変性光触媒（C'）と高表面エネルギー化合物（D'）の固形分重量比（C'）／（D'）＝0.0001～1.0であることが好ましい。また、（C'）／（D'）＝0.001～1の割合からなることがより好ましい。（C'）／（D'）＝0.0001～0.2という変性光触媒の含有量が非常に少ない範囲においてさえ形成される皮膜又は成形体は、光照射による十分な光触媒活性及び／又は親水性あるいは疎水性を発現することができる。

また、該自己傾斜型の変性光触媒組成物から得られる、変性光触媒粒子が内部から表面側に向かって多くなるような濃度勾配を有する構造を有する皮膜は基材との密着性に優れ非

常に耐久性の良好な光触媒能を有する機能性複合体を提供することができる。

本発明においては、変性光触媒ゾルから液体媒体を除去して得られる、平均粒子径が、体積平均粒子径で、800 nm以下の変性光触媒粒子と、上記の高表面エネルギー化合物とを混合して変性光触媒の分布について自己傾斜性を有する変性光触媒組成物を得ても良い。このような組成物は主にペレットの状態で取り扱うことが容易であり、変性光触媒が表面に多くなるような濃度勾配を有する構造の成形体を得るのに非常に適している。

本発明において、上記変性光触媒ゾルや該変性光触媒ゾルと機能性物質とからなる変性光触媒組成物、あるいは該変性光触媒ゾル中の変性光触媒とそれより表面エネルギーが大きい化合物とを含有する自己傾斜型の変性光触媒組成物から皮膜や成形体を得る方法としては、例えばそれらの形態が塗料の場合は、基材に塗布し、乾燥した後、必要に応じ熱処理等をする事により、光照射により疎水性あるいは親水性及び／又は光触媒活性、さらには光電変換機能を有する機能性複合体を得ることができる。塗布方法としては、例えばスプレー吹き付け法、フローコーティング法、ロールコート法、刷毛塗り法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、スクリーン印刷法、キャストリング法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等が挙げられる。

また、例えば変性光触媒組成物（自己傾斜型を含む）の形態がペレットの場合は、押出し成形、射出成形、プレス成形等によって光照射により疎水性あるいは親水性及び／又は変性光触媒活性、さらには光電変換機能を有する成形体を得ることができる。

本発明の変性光触媒ゾルあるいは変性光触媒組成物（自己傾斜型を含む）から得られる皮膜や成形体は、それに含まれる光触媒のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光（該変性光触媒が増感色素を有する場合は、該増感色素の吸収光を含む光）を照射することにより疎水性あるいは親水性及び／又は光触媒活性、さらには光電変換機能を示す。

この際、本発明の変性光触媒ゾルもしくは変性光触媒組成物（自己傾斜型を含む）から得られる皮膜や成形体は、それらに含まれる変性光触媒の変性光触媒周辺には光触媒の分解作用で分子骨格が分解されない構造単位（上記式（１）～（３）の構造単位）を有する変性剤化合物が存在するため、バインダーあるいは構造材としての樹脂を光触媒作用で劣化することがない。

また、上記式（３）で表される構造単位を有する変性剤化合物を用いた場合、該変性光触媒ゾルあるいは変性光触媒組成物（自己傾斜型を含む）からは、非常に疎水性の高い皮膜や構造材料を得ることも可能である。

本発明において、光触媒のバンドギャップエネルギーより

も高いエネルギーの光や増感色素の吸収光を含む光の光源としては、太陽光や室内照明灯等の一般住宅環境下で得られる光の他、ブラックライト、キセノンランプ、水銀灯等の光が利用できる。

また、本発明の変性光触媒ゾルあるいは変性光触媒組成物（自己傾斜型を含む）には、必要により通常塗料等に添加配合される成分、例えば顔料、充填剤、分散剤、光安定剤、湿潤剤、増粘剤、レオロジーコントロール剤、消泡剤、可塑剤、成膜助剤、防錆剤、染料、防腐剤等がそれぞれの目的に応じて選択、組み合わせて配合することができる。

本発明において、上記変性光触媒ゾルや変性光触媒組成物（自己傾斜型を含む）から形成される成形体や、上記変性光触媒ゾルや変性光触媒組成物（自己傾斜型を含む）を含む皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体は、光照射により疎水性あるいは親水性及び／又は光触媒活性、さらには光電変換機能を発現することが可能である。即ち、本発明の別の態様においては、上記変性光触媒ゾルや変性光触媒組成物（自己傾斜型を含む）から形成される成形体、及び上記変性光触媒ゾルや変性光触媒組成物（自己傾斜型を含む）を含む皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体が提供される。

本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって、有機物分解等の光触媒活性を有するものは、抗菌、防汚、防臭、 $\text{NO}_x$ 分解等の様々な機能を発現し、大気、水

等の環境浄化等の用途に使用することができる。

本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって、光照射により20℃における水との接触角が60°以下（好ましくは10°以下）となった親水性のもの（親水性の成形体や親水性膜、及び該親水性膜で被覆された基材等）は、鏡やガラスの曇りを防止する防曇技術、さらには建築外装等に対する防汚技術や帯電防止技術等への応用が可能であり、窓ガラス、鏡、レンズ、ゴーグル、カバー、碍子、建材、建物外装、建物内装、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、各種表示装置、照明装置、住宅設備、食器、台所用品、家庭用電気製品、磁気光記録メディアや光記録メディア等の用途に使用することができる。

本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって、光照射により20℃における水との接触角が70°以上（好ましくは90°以上）となった疎水性のもの（疎水性の成形体や疎水性膜、及び該疎水性膜で被覆された基材等）は、防滴性や水切れ性の付与、水系汚れの付着防止や流水洗浄性を利用した防汚技術、さらには着冰雪防止技術等への応用が可能であり、窓ガラス、風防ガラス、鏡、レンズ、ゴーグル、カバー、碍子、建材、建物外装、建物内装、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、各種表示装置、照明装置、住宅設備、食器、台所用品、家庭用電気製品、屋根材、アンテナ、送電線、冰雪滑走具等の用途に使

用することができる。

本発明によって提供される上記成形体又は機能性複合体であって光電変換機能を有するものは、太陽エネルギーの電力変換等の機能を発現することが可能であり、（湿式）太陽電池等に用いる光半導体電極等の用途に使用することができる。

また、本発明によって提供される、光照射によって水との濡れ性が変化（疎水性から親水性への変化、あるいは親水性から疎水性への変化）する部材は、オフセット印刷用原版等への応用に対し非常に有用である。

発明を実施するための最良の形態

以下の実施例、参考例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

実施例、参考例及び比較例中において、各種の物性は下記の方法で測定した。

① 平均粒子径（体積平均粒子径）

試料中の固形分の含有量が1－20wt％となるよう適宜溶媒を加えて希釈し、湿式粒度分析計（日本国日機装製マイクロトラックUPA－9230）を用いて測定した。

② 重量平均分子量

ジメチルシリコーン標品を用いて作成した検量線を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって求めた。

GPCの条件は以下の通りである。

・装置：日本国東ソー製HLC－8020 LC－3A型クロマトグラフ

・カラム：TSK gel G1000H<sub>XL</sub>、TSK gel G2000H<sub>XL</sub>およびTSK gel G4000H<sub>XL</sub>（いずれも日本国東ソー製）を直列に接続して用いた。

・データ処理装置：日本国島津製作所製CR－4A型データ処理装置



- ・ 移動相：クロロホルム
- ・ 流速：1.0 ml / min.
- ・ サンプル調製法

クロロホルム溶液（濃度は0.5～2重量%の範囲で適宜調節した）として分析に供した。

### ③ 赤外線吸収（IR）スペクトル

日本国日本分光製FT/IR-5300型赤外分光計を用いて測定した。

### ④ 粘度

ブルックフィールド粘度計を用い、ローターNo. 2、回転数60 rpm、20℃の条件で測定した。

### ⑤ 皮膜（または成形体）の表面エネルギー

下記（⑦）の方法で測定した、皮膜（または成形体）表面に対する水の接触角（ $\theta$ ）より、下記のS e l l とN e u m a n nの実験式に従って算出した。

$$\cos \theta = \frac{(0.015 \gamma_s - 2) \times \sqrt{\gamma_s \times \gamma_l} + \gamma_l}{\gamma_l \times (0.015 \times \sqrt{\gamma_s \times \gamma_l} - 1)}$$

[式中、 $\gamma_s$  は脱イオン水の接触角を測定した皮膜（または成形体）の表面エネルギー（ダイン/cm）を表し、 $\gamma_l$  は水の表面エネルギー {72.8ダイン/cm（20℃）} を

表わす。]

⑥ 皮膜中の変性光触媒の分布の測定

オーバーヘッドプロジェクター用フィルム（以降「OHPフィルム」と称する）上に膜厚が $20\mu\text{m}$ となるように変性光触媒組成物をキャストし、室温で2日間乾燥した後、 $50^{\circ}\text{C}$ で3日間加熱乾燥することにより、OHPフィルム表面に平滑な皮膜を形成させた。

このOHPフィルムを、日本国日本EM社製Quietol 812セットを用いてエポキシ樹脂内に包埋した後、皮膜ごと切断し、その断面をエネルギー分散型X線分光光度計（日本国日本フィリップス製DX-4型X線分光光度計）を用いて分析し、皮膜中の各位置における光触媒の含有量を測定することにより行った。

⑦ 皮膜（または成形体）表面に対する水の接触角

皮膜（または成形体）の表面に脱イオン水の滴を乗せ、 $20^{\circ}\text{C}$ で1分間放置した後、日本国協和界面科学製CA-X150型接触角計を用いて測定した。

皮膜（または成形体）に対する水の接触角が小さいほど、皮膜（または成形体）表面は親水性が高い。

⑧ 紫外線照射前後の、皮膜（または成形体）表面の親水性

又は疎水性の変化

皮膜（または成形体）の表面に、日本国東芝ライテック製 F L 2 0 S B L B 型ブラックライトの光を1日間または3日間照射後、上記⑦の方法にて水の接触角を測定し、照射前のそれと比較した。

なおこのとき、日本国トプコン製 U V R - 2 型紫外線強度計（受光部として、日本国トプコン製 U D - 3 6 型受光部（波長 3 1 0 ~ 4 0 0 n m の光に対応）を使用）を用いて測定した紫外線強度が  $1 \text{ m W} / \text{c m}^2$  となるよう調整した。

⑨ 太陽光照射前後の、皮膜（または成形体）表面の親水性又は疎水性の変化

皮膜（または成形体）の表面に太陽光を3時間照射後、上記⑦の方法にて水の接触角を測定し、照射前のそれと比較した。

なおこのとき、上記 U V R - 2 型紫外線強度計を用いて測定した紫外線強度（受光部として、上記 U D - 3 6 型受光部を使用）が  $0.3 \text{ m W} / \text{c m}^2$ 、同紫外線強度計を用いて測定した可視光強度（受光部として、日本国トプコン製 U D - 4 0 型受光部（波長 3 7 0 ~ 4 9 0 n m の光に対応）を使用）が  $3 \text{ m W} / \text{c m}^2$  となるよう、太陽光強度をガラス板を透過させることにより調整した。

- ⑩ 紫外線をほとんど含まない光の照射前後の、皮膜（または成形体）の親水性又は疎水性の変化

皮膜（または成形体）の表面に、日本国東芝ライテック製 FL20S・N-SDL NU型蛍光ランプからの、紫外線をほとんど含まない光（この光の分光エネルギー分布を図1に示す。この光が波長380～390nmの可視光線および紫外線（波長380nm未満）をほとんど含まないことを示している。）を24時間照射後、上記⑦の方法にて水の接触角を測定し、照射前のそれと比較した。

なおこのとき、紫外線をほとんど含まない光の強度を、上記UVR-2型紫外線強度計を用いて測定した可視光強度（受光部として、上記UD-40型受光部を使用）が0.3 mW/cm<sup>2</sup>となるよう調整した。

- ⑪ 皮膜（または成形体）表面における光触媒活性

皮膜（または成形体）表面にメチレンブルーの5重量%エタノール溶液を塗布した後、上記ブラックライトの光を5日間照射した。

なおこのとき、上記UVR-2型紫外線強度計（受光部として、上記UD-36型受光部を使用）を用いて測定した紫外線強度が1 mW/cm<sup>2</sup>となるよう調整した。

その後、光触媒の作用によるメチレンブルーの分解の程度（皮膜（または成形体）表面の退色の程度に基づき、目視で

評価}に基づき、光触媒の活性を以下の3段階で評価した。

◎：メチレンブルーが完全に分解。

△：メチレンブルーの青色がわずかに残る。

×：メチレンブルーの分解はほとんど観測されず。

#### ⑫ 皮膜の耐溶剤性

変性光触媒組成物をガラス板上に膜厚が30 μmとなるようにスプレーコーティングした後、室温で1週間乾燥することにより、ガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成させた。

この皮膜をガラス板からはぎ取り、金網（200メッシュ）の袋に入れ、アセトン中に室温にて24時間浸漬した後、皮膜重量の保持率を、次の式に従って算出した。

$$\text{皮膜重量の保持率} = 100 \times \frac{\text{アセトン浸漬後の皮膜重量}}{\text{アセトン浸漬前の皮膜重量}}$$

皮膜重量の保持率が高いほど、皮膜の耐溶剤性は高い。

参考例1 {水溶性Si-H基含有ケイ素化合物(1)の合成}

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、ジオキサン500gと、KF9901 {メチルハイドロジェンシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマーの商品名(日本国信越化学製)、Si-H基含量7.14 mmol/g (カタログ記載値)、重量平均分子量3900} 500gを

入れ、攪拌下 80℃ に昇温した。これに、ユニオックス MJS-8 {ポリオキシエチレンアリルメチルエーテルの商品名(日本国日本油脂製)、重量平均分子量 800 (カタログ記載値)} 1370 g と塩化白金(IV)酸六水和物の 5 重量% イソプロパノール溶液 5 g をジオキサン 2310 g に溶解した溶液を、80℃ にて攪拌下約 1 時間かけて添加し、さらに 80℃ にて 2 時間攪拌を続けた後室温にまで冷却することにより、Si-H 基含有ケイ素化合物(1) {以降「化合物(1)」と称する}を含む溶液を得た。

得られた化合物(1)を含む溶液 4 g に水 100 g を加えると、均一透明な溶液となった。また、この化合物(1)を含む溶液 4 g に、ブチルセロソルブ 8 g を添加・混合した後、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 8 ml を添加すると、水素ガスが発生し、その体積は 23℃ において 37 ml であった。この水素ガス生成量から求めた、化合物(1)を含む溶液 1 g 当りの Si-H 基含量は、0.36 mmol/g (KF9901 1 g 当りに換算した Si-H 基含量は約 3.5 mmol/g) であった。

参考例 2 {水に対して自己乳化性を有する Si-H 基含有ケイ素化合物(2)の合成}

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、ジオキサン 170 g と、HMS-301-100 GM {メチ

ルハイドロジェンシロキサンージメチルシロキサンコポリマーの商品名（日本国チッソ製）、 $\text{Si-H}$ 基含量  $4.523 \text{ mmol/g}$ 、重量平均分子量  $5400$ ） $100 \text{ g}$ を入れ、攪拌下  $80^\circ\text{C}$  に昇温した。これに、ユニオックス  $\text{MUS-8}$ （参考例 1 で使用したものと同一） $50 \text{ g}$  と 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物  $25 \text{ g}$  及び塩化白金（IV）酸六水和物の 5 重量%イソプロパノール溶液  $1.07 \text{ g}$  をジオキサン  $170 \text{ g}$  に溶解した溶液を攪拌下  $80^\circ\text{C}$  にて約 1 時間かけて添加し、さらに  $80^\circ\text{C}$  にて 3 時間攪拌を続けた後室温にまで冷却することにより、 $\text{Si-H}$ 基含有ケイ素化合物（2）（以降「化合物（2）」と称する）を含む溶液を得た。

得られた化合物（2）を含む溶液  $4 \text{ g}$  に水  $100 \text{ g}$  を加えると、わずかに白濁した分散液となった。また、この化合物（2）を含む溶液  $2.119 \text{ g}$  に、ブチルセロソルブ  $8 \text{ g}$  を添加・混合した後、 $1 \text{ N}$  水酸化ナトリウム水溶液  $8 \text{ ml}$  を添加すると、水素ガスが発生し、その体積は  $22^\circ\text{C}$  において  $31.0 \text{ ml}$  であった。この水素ガス生成量から求めた、化合物（2）を含む溶液  $1 \text{ g}$  当りの  $\text{Si-H}$ 基含量は  $0.588 \text{ mmol/g}$ （ $\text{HMS-301-100 GM}$   $1 \text{ g}$  当たりに換算した  $\text{Si-H}$ 基含量は約  $2.58 \text{ mmol/g}$ ）であった。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、タイノック A-6 {アナターゼ型酸化チタンゾルの商品名 (日本国多木化学製)、アンモニア解膠型、ゾル中に分散した粒子の体積平均粒子径 13 nm、 $\text{TiO}_2$  濃度 6 重量%、平均結晶子径 10 nm (カタログ記載値)} 200 g を入れ、これに参考例 1 で得た化合物 (1) を含む溶液 12.5 g を 30℃ にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 30℃ にて 3 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 20 nm の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物 (1) の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 23℃ において 125 ml であった。

また、得られたゾルを KRS-5 板上に塗布した後、50℃ で 2 時間乾燥させることにより、KRS-5 板上に皮膜を形成させたものをサンプルとして IR スペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンの IR スペクトル中では観測されていた、チタン原子に直結した水酸基 (以降「 $\text{Ti-OH}$  基」と称する) に基づく、 $3630 \sim 3640 \text{ cm}^{-1}$  の吸収の消失が観測された。

また、得られたゾルを 30℃ で 100 日間静置保存した後の体積平均粒子径は 23 nm であった。

得られたゾルを用い、ガラス板上に膜厚が  $2 \mu\text{m}$  となるようにスプレーコーティングした後、室温で 1 週間乾燥することにより、ガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この



皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化（皮膜表面に対する水の接触角の変化に基づき評価）及び光触媒活性を評価した。結果を表 1 に示す。

## 実施例 2

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、ナノチタニア N T B - 1 {ブルックライト型酸化チタンゾルの商品名（日本国昭和電工製）、塩酸解膠型、ゾル中の粒子の体積平均粒子径 8 nm、 $TiO_2$  濃度 15 重量%} 200 g に参考例 1 で得た化合物（1）を含む溶液 70.2 g を 30℃にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 30℃にて 10 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 15 nm の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物（1）の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 23℃において 274 ml であった。

実施例 1 と同様の方法で I R スペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンの I R スペクトル中では観測されていた、 $Ti-OH$  基の吸収の消失が観測された。

また、得られたゾルを 30℃で 100 日間静置保存した後の体積平均粒子径は 21 nm であった。

得られたゾルを用い、実施例 1 と同様の方法でガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化及び光触媒活性を

評価した。結果を表1に示す。

### 実施例3

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、  
T O - 2 4 0 {粒子表面がペルオキシ基で修飾されたアナターゼ型酸化チタンを含有するゾルの商品名(日本国田中転写製)、ゾル中に分散した粒子の体積平均粒子径 1 5 n m、  
T i O<sub>2</sub> 濃度 2 . 4 重量% } 4 2 0 g に、参考例1で得た化合物(1)を含む溶液 2 3 . 4 g を 3 0 ℃ にて攪拌下約 3 0 分かけて添加し、さらに 3 0 ℃ にて 1 0 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 1 7 n m の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物(1)の反応に伴い化合物(1)の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 2 3 ℃ において 6 7 . 5 m l であった。

また、得られたゾルを 3 0 ℃ で 1 0 0 日間静置保存した後の体積平均粒子径は 1 7 n m であった。

得られたゾルを用い、実施例1と同様の方法でガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化及び光触媒活性を評価した。結果を表1に示す。

### 実施例4

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、

ジュピター F 6 - A P S { 粒子表面がアパタイトで修飾されたアナターゼ型酸化チタンを含有するゾルの商品名 ( 日本国昭和電工製 ) 、ゾル中の粒子の体積平均粒子径 36 nm、 $\text{TiO}_2$  濃度 23.7 重量 % ) } 316 g に、参考例 1 で得た化合物 ( 1 ) を含む溶液 78 g を攪拌下 30℃ にて約 30 分かけて添加し、さらに 30℃ にて 10 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 61 nm の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物 ( 1 ) の反応に伴い化合物 ( 1 ) の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 23℃ において 85.7 ml であった。

実施例 1 と同様の方法で I R スペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンの I R スペクトル中では観測されていた、 $\text{Ti-OH}$  基の吸収の消失が観測された。

また、得られたゾルを 30℃ で 100 日間静置保存した後の体積平均粒子径は 80 nm であった。

得られたゾルを用い、実施例 1 と同様の方法でガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化及び光触媒活性を評価した。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 5

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、STS-02 { アナターゼ型酸化チタンゾルの商品名 ( 日本

国石原産業製)、塩酸解膠型、ゾル中に分散した粒子の体積平均粒子径18nm、 $\text{TiO}_2$ 濃度30重量%、平均結晶子径7nm(カタログ記載値)、粘度175cps)100gと水50gを入れ、攪拌下50℃に昇温した。これに参考例1で得た化合物(1)を含む溶液31gを50℃にて攪拌下約30分かけて添加し、さらに50℃にて3時間攪拌を続けた後室温にまで冷却することにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径49nmの変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物(1)の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は24℃において200mlであった。

実施例1と同様の方法でIRスペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンのIRスペクトル中では観測されていた、 $\text{Ti}-\text{OH}$ 基に基づく吸収の消失が観測された。

得られたゾル44gに、攪拌下室温(23℃)でブチルセロソルブ48gを約10分かけて添加し、水をエバポレーターにて減圧除去した後、適量のブチルセロソルブを加え、固形分の含有量がゾルの全重量に対して6重量%となるようにすることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径53nmの変性酸化チタン粒子を含有し、ブチルセロソルブを分散媒とするオルガノゾルを得た。

得られたオルガノゾル10gにトルエン10gを添加した分散液は、室温で6ヶ月放置後においても、変性酸化チタン粒子の凝集が起こらず安定であった。

得られたオルガノゾルを用い、実施例 1 と同様の方法でガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化及び光触媒活性を評価した。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 6

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、タイノック A-6（実施例 1 で使用したものと同一）300 g を入れ、これに参考例 2 で得た化合物（2）を含む溶液 8.8 g を 30℃ にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 30℃ にて 24 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 48 nm の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物（2）の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 23℃ において 93 ml であった。

実施例 1 と同様の方法で IR スペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンの IR スペクトル中では観測されていた、Ti-OH 基に基づく吸収の消失が観測された。さらに化合物（2）の製造に用いた 5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物に由来する環状酸無水物基が開環していることも、上記 IR スペクトルにより確認された。

また、得られたゾルを 30℃ で 100 日間静置保存した後の体積平均粒子径は 78 nm であった。

得られたゾルを用い、実施例 1 と同様の方法でガラス板表

面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化及び光触媒活性を評価した。結果を表 2 に示す。

#### 実施例 7

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、タイノック A-6（実施例 1 で使用したものと同一）300 g を入れ、これに参考例 2 で得た化合物（2）を含む溶液 19.7 g を 30℃ にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 30℃ にて 24 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 190 nm の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物（2）の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 23℃ において 72 ml であった。

実施例 1 と同様の方法で IR スペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンの IR スペクトル中では観測されていた、Ti-OH 基に基づく吸収の消失が観測された。さらに化合物（2）の製造に用いた 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物に由来する環状酸無水物基が開環していることも、上記 IR スペクトルにより確認された。

また、得られたゾルを 30℃ で 100 日間静置保存した後の体積平均粒子径は 198 nm であった。

得られたゾルを用い、実施例 1 と同様の方法でガラス板表

面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化及び光触媒活性を評価した。結果を表 2 に示す。

### 参考例 3 (薄片状酸化チタン粒子を含有するゾルの製造)

S T - 2 1 {日本国石原産業製酸化チタン粉末の商品名、平均結晶子径 2 0 n m (カタログ記載値)} 1 0 g と炭酸セシウム 7 . 2 g を乳鉢にて混合し、得られた混合物を蓋付白金ルツボに移し、電気炉中 8 0 0 °C で 3 0 分加熱・焼成して炭酸塩を分解した。得られた焼成物を再び乳鉢で摩砕して 8 0 0 °C で 4 0 時間焼成することにより、チタン酸セシウム ( $\text{Cs}_x\text{Ti}_{(2-x/4)}\text{O}_4$ ) ( $x = 0 . 6 8$ ) (斜方晶系の結晶性粉末) を得た。

得られたチタン酸セシウム 9 g に 1 規定の塩酸水溶液 3 0 0 g を添加し、室温で 3 日間攪拌し、得られた反応混合物をろ過 (規格 5 C のろ紙を使用) し、残渣を得た。得られた残渣をイオン交換水で洗浄し、1 0 0 °C で 3 時間乾燥することにより、セシウムイオンが水素イオンで置換されたチタン酸 ( $\text{H}_x\text{Ti}_{(2-x/4)}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ( $x = 0 . 6 8$ ) (結晶性粉末) 5 . 1 g を得た。このものは層状の結晶構造を有することが知られている。

次に、このチタン酸 5 g に 0 . 1 m o l / l のテトラブチルアンモニウム水酸化物水溶液 1 0 0 0 g を加え、シェーカ

ーで 1 5 0 r p m にて振とうすることにより、体積平均粒子径 1 1 0 n m の酸化チタン粒子（微細な薄片状）を含有するゾルを得た。

#### 実施例 8

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、参考例 3 で得た薄片状酸化チタン粒子を含有するゾル 5 0 0 g を入れ、参考例 1 で得た化合物（1）を含む溶液 5 . 8 g を 3 0 ℃ にて攪拌下約 3 0 分かけて添加し、さらに 3 0 ℃ にて 1 0 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 1 2 0 n m の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物（1）の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 2 3 ℃ において 1 3 . 7 m l であった。

また、得られたゾルを 3 0 ℃ で 1 0 0 日間静置保存した後の体積平均粒子径は 1 4 3 n m であった。

得られたゾルを用い、実施例 1 と同様の方法でガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化及び光触媒活性を評価した。結果を表 2 に示す。

参考例 4 { 水に対して自己乳化性を有し、ラダー型骨格を有する S i - H 基含有ケイ素化合物（3）の合成 }

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、



## 1 0 3

ジオキサン 1 4 0 0 g、トリクロロシラン 2 5 . 9 g 及びメチルトリクロロシラン 5 1 . 6 g を入れ、室温にて約 1 0 分間攪拌し、得られた混合物に、水 1 4 . 5 g とジオキサン 5 8 g の混合溶媒を、温度を 2 5 ~ 3 0 °C に保ちながら、攪拌下約 3 0 分かけて滴下した後、さらに 2 5 ~ 3 0 °C で約 3 0 分、次いで 6 0 °C で 3 時間攪拌した。

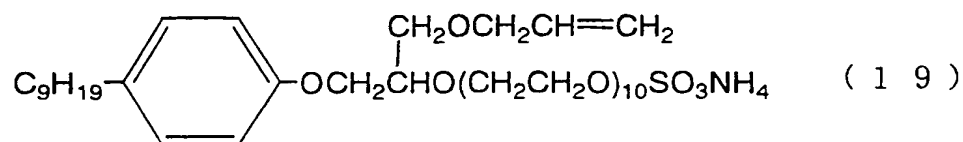
得られた反応混合物を 2 5 ~ 3 0 °C まで冷却した後、トリメチルクロロシラン 6 5 . 5 g を添加し、さらに、水 5 . 4 g とジオキサン 2 2 g の混合溶媒を、温度を 2 5 ~ 3 0 °C に保ちながら、攪拌下約 3 0 分かけて添加した。その後さらに 2 5 ~ 3 0 °C にて約 2 時間攪拌した。

得られた反応混合物を反応器から取り出し、約 6 0 °C で減圧下に溶媒を溜去することにより、ラダー型骨格を有する、重量平均分子量 3 9 0 0 の Si-H 基含有ケイ素化合物を得た。(以降「ラダー型ケイ素化合物」と称する。この化合物の I.R スペクトルにおいては、ラダー型骨格に基づく吸収 ( $1130\text{ cm}^{-1}$  及び  $1050\text{ cm}^{-1}$ ) が観測された。)

得られた上記ラダー型ケイ素化合物 0 . 4 g をブチルセロソルブ 8 g に溶解し、得られた溶液に 1 N 水酸化ナトリウム水溶液 8 m l を添加すると、水素ガスが発生し、その体積は 2 4 °C において 4 6 . 2 m l であった。この水素ガス生成量から求めた、上記ラダー型ケイ素化合物の Si-H 基含量は  $4.52\text{ mmol/g}$  であった。

104

続いて、還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、上記ラダー型ケイ素化合物 10 g とテトラヒドロフラン 20 g を添加し、攪拌下 30 °C に保持した。これに白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の 2.2 重量% キシレン溶液を 0.2 g 添加した後、アデカリアソープ SE-10N { 下式 (19) }



で表される化合物の商品名 (日本国旭電化製) } 1.5 g をテトラヒドロフラン 13.5 g に溶解した溶液を、攪拌下 30 °C にて約 2 時間かけて添加し、さらに 30 °C にて 3 時間攪拌を続けることにより、水に対して自己乳化性を有し、ラダー型骨格を有する Si-H 基含有ケイ素化合物 (3) (以降「化合物 (3)」と称する) を含む溶液を得た。

得られた化合物 (3) を含む溶液 1.75 g にブチルセロソルブ 8 g を添加・混合した後、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 8 ml を添加すると、水素ガスが発生し、その体積は 22 °C において 43.4 ml であった。この水素ガス生成量から求めた、化合物 (3) を含む溶液 1 g 当りの Si-H 基含量は、0.961 mmol / g (化合物 (3) 1 g 当りに換算した Si-H 基含量は約 4.35 mmol / g) であった。

参考例 5 { 水に対して自己乳化性を有し、ラダー型骨格を有する Si-H 基含有ケイ素化合物 (4) の合成 }

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、ジオキサン 44.5 g およびメチルトリクロロシラン 25.9 g を入れ、室温にて約 10 分間攪拌し、得られた混合物に、水 4.7 g とジオキサン 18.8 g の混合溶媒を、温度を 25 ~ 30 °C に保ちながら、攪拌下約 30 分かけて滴下した後、さらに 25 ~ 30 °C で約 30 分、次いで 60 °C で 3 時間攪拌した。

得られた反応混合物を 25 ~ 30 °C まで冷却した後、ジメチルクロロシラン 25.1 g を添加し、さらに、水 1.56 g とジオキサン 6.24 g の混合溶媒を、温度を 25 ~ 30 °C に保ちながら、攪拌下約 30 分かけて添加した。その後さらに 25 ~ 30 °C にて約 2 時間攪拌した。

得られた反応混合物を反応器から取り出し、約 60 °C で減圧下に溶媒を溜去することにより、ラダー型骨格を有する、重量平均分子量 3100 の Si-H 基含有ケイ素化合物を得た。(以降「ラダー型ケイ素化合物」と称する。この化合物の IR スペクトルにおいては、ラダー型骨格に基づく吸収 ( $1130\text{ cm}^{-1}$  及び  $1050\text{ cm}^{-1}$ ) が観測された。)

得られた上記ラダー型ケイ素化合物 0.44 g をブチルセロソルブ 8 g に溶解し、得られた溶液に 1 N 水酸化ナトリウム水溶液 8 ml を添加すると、水素ガスが発生し、その体積

106

は22℃において40.9 mlであった。この水素ガス生成量から求めた、上記ラダー型ケイ素化合物のSi-H基含量は3.75 mmol/gであった。

続いて、還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、上記ラダー型ケイ素化合物10 gとジオキサン15 gを添加し、攪拌下80℃に昇温した。これに、ユニオックスMUS-8（参考例1で使用したものと同一）3 gと塩化白金（IV）酸六水和物の5重量%イソプロパノール溶液0.1 gをジオキサン2.25 gに溶解した溶液を、80℃にて攪拌下約1時間かけて添加し、さらに80℃にて2時間攪拌を続けた後室温にまで冷却することにより、水に対して自己乳化性を有し、ラダー型骨格を有するSi-H基含有ケイ素化合物（4）〔以降「化合物（4）」と称する〕を含む溶液を得た。

得られた化合物（4）を含む溶液1.42 gにブチルセロソルブ8 gを添加・混合した後、1 N水酸化ナトリウム水溶液8 mlを添加すると、水素ガスが発生し、その体積は22℃において28.0 mlであった。この水素ガス生成量から求めた、化合物（4）を含む溶液1 g当りのSi-H基含量は、0.795 mmol/g（化合物（4）1 gあたりに換算したSi-H基含量は約2.98 mmol/g）であった。

## 実施例 9

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、タイノック A-6（実施例 1 で使用したものと同じ）500 g を入れ、これに参考例 4 で得た化合物（3）を含む溶液 15 g を 30℃ にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 30℃ にて 24 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 53 nm の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物（3）の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 23℃ において 40 ml であった。

実施例 1 と同様の方法で IR スペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンの IR スペクトル中では観測されていた、Ti-OH 基の吸収の消失が観測された。

また、得られたゾルを 30℃ で 100 日間静置保存した後の体積平均粒子径は 63 nm であった。

得られたゾルを用い、実施例 1 と同様の方法でガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化及び光触媒活性を評価した。結果を表 2 に示す。

## 実施例 10

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、タイノック A-6（実施例 1 で使用したものと同じ）500 g を入れ、これに参考例 5 で得た化合物（4）を含む溶液 1

1 0 8

0.8 g を 30℃ にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 30℃ にて 8 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 29 nm の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物 (3) の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 23℃ において 100 ml であった。

実施例 1 と同様の方法で IR スペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンの IR スペクトル中では観測されていた、Ti-OH 基の吸収の消失が観測された。

また、得られたゾルを 30℃ で 100 日間静置保存した後の体積平均粒子径は 30 nm であった。

得られたゾルを用い、実施例 1 と同様の方法でガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化及び光触媒活性を評価した。結果を表 2 に示す。

#### 実施例 1 1

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、タイノック A-6 (実施例 1 で使用したものと同一) 50 g を入れ、これに Aciplex®-SS950 {スルホン酸基を有するフッ素樹脂の 5 重量%エタノール-水 (重量比 1:1) 溶液の商品名 (日本国旭化成工業製)} 6 g を 30℃ にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 30℃ にて 8

時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 1 5 0 n m の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。

得られたゾルを 3 0 ℃ で 1 0 0 日間静置保存した後の体積平均粒子径は 1 4 7 n m であった。

得られたゾルを用い、実施例 1 と同様の方法でガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化及び光触媒活性を評価した。結果を表 3 に示す。

#### 実施例 1 2

ビストレーター L N S C - 2 0 0 A {有機溶剤系シリコン-アクリルコーティング剤の商品名（日本国日本曹達製）、固形分 2 0 重量％}（従来の光触媒含有コーティング剤用の、アンダーコート用塗料） 1 0 0 g に、実施例 5 で得たオルガノゾル 1 5 0 g を攪拌下室温にて約 1 0 分かけて添加し、変性光触媒組成物を得た。

得られた変性光触媒組成物を用い、ガラス板上に膜厚が 3 0 μ m となるようにスプレーコーティングした後、室温で 1 週間乾燥し、続いて 5 0 ℃ にて 5 日間加熱することにより、ガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化及び光触媒活性を評価した。結果を表 3 に示す。

## 比較例 1

実施例 1 2 で得られた変性光触媒組成物の代わりにピストレーター L N S C - 2 0 0 A (実施例 1 2 で使用したものと同一) を用い、実施例 1 2 と同様の方法でガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化及び光触媒活性を評価した。結果を表 3 に示す。

## 比較例 2

ポリデュレックス G 6 3 3 {水系アクリル-シリコンエマルジョンの商品名 (日本国旭化成工業製)、固形分 4 6 重量%、p H 8 . 8 } 2 5 0 g に、成膜助剤として C S - 1 2 { 2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール - モノイソブチレートの商品名 (日本国チッソ製) } 2 2 . 8 g を攪拌下室温にて 2 0 分かけて添加した。次いで、同じく成膜助剤としてブチルセロソルブ水溶液 ( 5 0 重量% ) 2 2 . 8 g を室温にて攪拌下 2 0 分かけて添加した後、さらに室温で 3 時間攪拌し、成膜助剤を含むアクリル-シリコンエマルジョンを得た。このエマルジョンにおける、固形分の含有量は 3 8 . 6 重量%であった。

実施例 1 2 で得られた変性光触媒組成物の代わりに上記のエマルジョンを用い、実施例 1 2 と同様の方法でガラス板表



面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化及び光触媒活性を評価した。結果を表 3 に示す。

### 実施例 1 3

比較例 2 で得られた成膜助剤を含むアクリル-シリコンエマルジョン 1 0 0 g に、実施例 6 で得たゾル 7 5 g を攪拌下室温にて約 1 0 分かけて添加し、変性光触媒組成物を得た。

得られた変性光触媒組成物を用い、実施例 1 2 と同様の方法でガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化及び光触媒活性を評価した。結果を表 3 に示す。

### 比較例 3

S T S - 0 2 (実施例 5 で使用したものと同じ) 1 0 0 g を水 5 0 g で希釈して得られたゾルを用い、実施例 1 と同様の方法でガラス板表面に皮膜を形成したが、得られた皮膜はひび割れていたため、この皮膜の表面について、紫外線照射前後の親水性又は疎水性の変化及び光触媒活性を評価することはできなかった。

また、得られたゾル 6 8 g に、ブチルセロソルブ 1 0 0 g を攪拌下室温にて約 1 0 分かけて添加した後、水をエバポレーターにて減圧除去してオルガノゾルを得たが、ゾル中の粒

子は液体媒体中に安定に分散した状態で保持されることなく沈殿してしまい、分散性の良好なオルガノゾルを得ることはできなかった。

#### 比較例 4

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、S T - 0 1 {日本国石原産業製アナターゼ型酸化チタン粉末の商品名、平均結晶子径 7 nm (カタログ記載値)} 30 g に水 120 g を添加し、攪拌下 50 °C に昇温した。これに参考例 1 で得た化合物 (1) を含む溶液 31 g を 50 °C にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 50 °C にて 3 時間攪拌を続けた後室温まで冷却した。得られた反応混合物中の粒子は分離・沈降した状態であり、体積平均粒子径は 3  $\mu$  m 以上であった。

また、この反応混合物にブチルセロソルブ 200 g を添加した後、水をエバポレーターにて減圧除去してオルガノゾルを得たが、ゾル中の粒子は液体媒体中に安定に分散した状態で保持されることなく沈殿してしまい、分散性の良好なオルガノゾルを得ることはできなかった。従って、このゾルを用い、ガラス板表面に皮膜を形成することはできなかった。

#### 比較例 5

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、

## 1 1 3

S T S - 0 2 { ア ナ タ ー ゼ 型 酸 化 チ タ ン ゾ ル の 商 品 名 ( 日 本 国 石 原 産 業 製 ) 、 体 積 平 均 粒 子 径 1 8 n m 、 塩 酸 解 膠 型 、 T i O <sub>2</sub> 濃 度 3 0 重 量 % 、 平 均 結 晶 子 径 7 n m ( カ タ ロ グ 記 載 値 ) } 1 0 0 g と 水 1 0 0 g を 入 れ 、 こ れ に メ チ ル ト リ メ ト キ シ シ ラ ン 7 . 5 g を ジ オ キ サ ン 7 . 5 g に 溶 解 し た 溶 液 を 3 0 ℃ に て 攪 拌 下 約 3 0 分 か け て 添 加 し 、 さ ら に 3 0 ℃ に て 3 時 間 攪 拌 す る こ と に よ り 、 体 積 平 均 粒 子 径 9 0 0 n m の 変 性 酸 化 チ タ ン 粒 子 を 含 有 す る ゾ ル を 得 た 。

実施例 1 と 同 様 の 方 法 で I R ス ペ ク ト ル を 測 定 し た と ころ 、 変 性 前 の 酸 化 チ タ ン の I R ス ペ ク ト ル 中 で は 観 測 さ れ て い た 、 T i - O H 基 の 吸 収 が 小 さ く な っ て い た も の の 、 消 失 し て は い な か っ た こ と か ら 、 T i - O H 基 が か な り 残 存 し て い る こ と が 判 明 し た 。

得 ら れ た ゾ ル を 用 い 、 実 施 例 1 と 同 様 の 方 法 で ガ ラ ス 板 表 面 に 皮 膜 を 形 成 し た が 、 白 濁 し た 、 凹 凸 の 大 き な 皮 膜 を 有 す る し か 得 ら れ な か っ た 。

ま た 、 得 ら れ た 変 性 酸 化 チ タ ン ゾ ル は 、 3 0 ℃ で の 2 ヶ 月 の 保 存 に よ り ゲ ル 化 し た た め 、 塗 膜 評 価 を 実 施 す る こ と が で き な か っ た 。

## 比 較 例 6

還 流 冷 却 器 、 温 度 計 お よ び 攪 拌 装 置 を 取 り つ け た 反 応 器 に 、 タ イ ノ ッ ク A - 6 ( 実 施 例 1 で 使 用 し た も の と 同 じ ) 2 0 0

## 1 1 4

g を入れ、これにメチルトリメトキシシラン 3 g をジオキサン 3 g に溶解した溶液を攪拌下 30℃にて約 30 分かけて添加し、さらに 30℃にて 3 時間攪拌を続けることにより、体積粒子径 1  $\mu$ m の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。

実施例 1 と同様の方法で IR スペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンの IR スペクトル中では観測されていた、Ti-OH 基の吸収が小さくなっていたものの、消失してはいなかったことから、Ti-OH 基がかなり残存していることが判明した。

得られた変性酸化チタンゾルは、30℃での 1 週間の保存によりゲル化したため、塗膜評価を実施することができなかった。

## 比較例 7

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、STS-02（実施例 5 で使用したものと同じ）100 g と水 100 g を入れ、これに Aciplex®-SS950（実施例 11 で使用したものと同じ）6 g を 30℃にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 30℃にて 8 時間攪拌を続けることにより、体積平均粒子径 3  $\mu$ m 以上の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。

得られた変性酸化チタンゾルは経時的に沈殿を生じた為、スプレーコーティングが不可能であった。

表 1 紫外線照射前後の、皮膜表面の親水性又は疎水性の  
変化及び光触媒活性

項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
水の接触角 (光照射前)	37°	20°	4°	6°	33°
水の接触角 (光照射 1 日後)	0°	95°	114°	0°	3°
水の接触角 (光照射 3 日後)	0°	0°	0°	0°	0°
光触媒活性	◎	◎	◎	◎	◎

表 2 紫外線照射前後の、皮膜表面の親水性又は疎水性の  
変化及び光触媒活性

項目	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
水の接触角 (光照射前)	98°	18°	34°	17°	32°
水の接触角 (光照射 1 日後)	0°	43°	4°	0°	0°
水の接触角 (光照射 3 日後)	0°	0°	0°	0°	0°
光触媒活性	◎	◎	◎	◎	◎

表 3 紫外線照射前後の、皮膜表面の親水性又は疎水性の  
変化及び光触媒活性

項目	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2	実施例 13
水の接触角 (光照射前)	60°	84°	95°	89°	95°
水の接触角 (光照射 1 日後)	65°	96°	96°	89°	84°
水の接触角 (光照射 3 日後)	65°	6°	94°	89°	8°
光触媒活性	◎	◎	×	×	◎

参考例 6 { ケト基を有する S i - H 基ケイ素含有化合物  
( 5 ) の合成 }

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、ジオキサン 5 0 0 g と K F 9 9 0 1 ( 参考例 1 で使用したものと同じ ) 5 0 0 g を入れ、攪拌下 6 0 ℃ に昇温した。これにジクロロージシクロペンタジエニル-白金 ( II ) の 0 . 2 5 重量 % ジオキサン溶液 1 6 . 3 g を添加した後、ユニオックス M U S - 8 ( 参考例 1 で使用したものと同じ ) 2 5 0 g をジオキサン 2 5 0 g に溶解した溶液を 6 0 ℃ にて攪拌下約 3 0 分かけて添加し、さらに 6 0 ℃ にて 3 0 分間攪拌した後、5 - ヘキセン - 2 - オン 1 0 0 g をジオキサン 1 0 0 g に溶解した溶液を攪拌下 6 0 ℃ にて約 3 0 分かけて添加した後、さらに 6 0 ℃ で 1 時間攪拌を続けることにより、ケト基を有する S i - H 基ケイ素含有化合物 ( 5 ) { 以降「化合物 ( 5 ) 」と称する } を含む溶液を得た。

得られた化合物 ( 5 ) を含む溶液 4 g に水 1 0 0 g を加えると、わずかに白濁した分散液となった。また、この化合物 ( 5 ) を含む溶液 0 . 8 9 g にブチルセロソルブ 8 g を添加・混合した後、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 8 m l を添加すると、水素ガスが発生し、その体積は 2 3 ℃ において 2 7 . 2 m l であった。この水素ガス生成量から求めた、化合物 ( 5 ) を含む溶液 1 g 当りの S i - H 基含量は 1 . 2 m m o l / g ( K F 9 9 0 1 1 g 当たりに換算した S i - H 基含

量は約 4.1 mmol / g) であった。

参考例 7 {メタクリロイル基を有する Si-H 基含有ケイ素化合物 (6) の合成}

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、ジオキサン 100 g と KF 9901 (参考例 1 で使用したものと同じ) 100 g を入れ、攪拌下 60℃ に昇温した。これにジクロロージシクロペンタジエニル白金 (II) の 0.25 重量% ジオキサン溶液 5 g を添加した後、ユニオックス MU S-8 (参考例 1 で使用したものと同じ) 50 g をジオキサン 50 g に溶解した溶液を 60℃ にて攪拌下約 1 時間かけて添加した。続いて、メタクリル酸アリル 20 g と重合禁止剤の 4-メトキシヒドロキノン 0.01 g をジオキサン 20 g に溶解した溶液を 60℃ にて攪拌下約 30 分かけて添加した後、さらに 60℃ で 1 時間攪拌を続けることによりメタクリロイル基を有する Si-H 基含有ケイ素化合物 (6) {以降「化合物 (6)」と称する}を含む溶液を得た。

得られた化合物 (6) を含む溶液 4 g に水 100 g を加えると、わずかに白濁した分散液となった。また、この化合物 (6) を含む溶液 1.25 g にブチルセロソルブ 8 g を添加・混合した後、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 8 ml を添加すると、水素ガスが発生し、その体積は 23℃ において 42.0 ml であった。この水素ガス生成量から求めた、化合物

1 1 8

(6) を含む溶液 1 g 当りの Si-H 基含量は 1.3 mmol / g (KF 9901 1 g 当たりに換算した Si-H 基含量は約 4.6 mmol / g) であった。

参考例 8 { ケト基を有する、シリコン変性された重合体のエマルジョンの調製 }

攪拌機、還流冷却器、滴下槽および温度計を取りつけた反応器に、メタクリル酸 8 g、ジアセトンアクリルアミド 3 g、メタクリル酸メチル 34 g、アクリル酸ブチル 40 g、メタクリル酸シクロヘキシル 15 g、水 300 g、ラテムル S-180A { エチレン性不飽和単量体と共重合可能な二重結合を分子中に持つスルホコハク酸ジエステルアンモニウム塩の商品名 (日本国花王製) } の 20% 水溶液 20 g を入れ、反応器内の温度を 78℃ に上げてから、過硫酸アンモニウム 0.5 g を添加して、78℃ で 1 時間攪拌し、第一段階のシードラテックスを得た。得られた第一段階のシードラテックスの pH は 1.8 であった。

次に、第一段階のシードラテックスに、メタクリル酸 3 g、ジアセトンアクリルアミド 12 g、メタクリル酸メチル 165 g、アクリル酸ブチル 160 g、メタクリル酸シクロヘキシル 60 g、水 330 g、ラテムル S-180A の 20% 水溶液 20 g、過硫酸アンモニウム 1.0 g を含む溶液と、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 2.5 g、ジ



1 1 9

メチルジメトキシシラン 25 g、メチルトリメトキシシラン 25 g を含む溶液とを、各々別の滴下槽から、攪拌下 80℃ で 3 時間かけて反応器中へ滴下した。滴下が終了後、反応器内の温度を 85℃ に上げ、6 時間攪拌した。その後室温まで冷却し、反応器内容物の水素イオン濃度を測定したところ 2.1 であった。25% アンモニア水溶液を添加して反応器内容物の pH を 8 に調整してから、100 メッシュの金網でろ過し、凝集物をろ去することにより、エマルジョンを得た。凝集物の乾燥重量は、使用した単量体の総重量に対して 0.02% と非常にわずかであった。

得られたエマルジョンの固形分含有量は 44.0 重量%、体積平均粒子径は 128  $\mu\text{m}$  であった。

#### 参考例 9 (セミカルバジド誘導体水溶液の調製)

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、室温下イソプロピルアルコール 230 g とヒドラジン 1 水和物 20 g を入れ、これにデュラネート 24 A {ビウレット型ポリイソシアネートの商品名 (日本国旭化成工業製)、NCO 含有量 23.3 重量%} 42 g をテトラヒドロフラン 168 g に溶解した溶液を、40℃ にて攪拌下約 1 時間かけて添加し、さらに 40℃ にて 3 時間攪拌を続けた。得られた反応混合物中のテトラヒドロフラン、ヒドラジン、水等を減圧下に留去した後、適量の水を添加することにより、固形分 3

0 % のセミカルバジド誘導体水溶液を得た。

#### 実施例 1 4

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、タイノック A - 6 (実施例 1 で使用したものと同一) 3 0 0 g を入れ、これに参考例 6 で得た化合物 (5) を含む溶液 1 5 . 3 g を 3 0 °C にて攪拌下約 3 0 分かけて添加し、さらに 3 0 °C にて 5 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 1 8 n m の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物 (5) の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 2 3 °C において 1 2 2 m l であった。

実施例 1 と同様の方法で I R スペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンの I R スペクトル中では観測されていた、T i - O H 基の吸収の消失が観測された。

また、得られたゾルを 3 0 °C で 1 0 0 日間静置保存した後の体積平均粒子径は 2 3 n m であった。

次に、参考例 8 で得た、ケト基を有する、シリコン変性された重合体のエマルジョン 2 0 0 g に、参考例 9 で得たセミカルバジド誘導体水溶液 1 1 . 3 g を攪拌下室温にて約 2 0 分かけて添加し、得られた混合物に、上記のゾル 2 3 0 g を攪拌下室温にて約 3 0 分かけて添加し、さらに室温にて 3 時間攪拌することにより、変性光触媒組成物を得た。

得られた変性光触媒組成物を用い、実施例 1 2 と同様の方法でガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について光触媒活性を評価したところ良好（◎）であった。また、得られた皮膜のアセトン浸漬による皮膜重量の保持率は 9 7 % であり、耐溶剤性は非常に良好であった。

#### 実施例 1 5

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、STS-02（実施例 5 で使用したものと同じ）100 g と水 50 g を入れ、これに参考例 7 で得た化合物（6）を含む溶液 26 g を 30℃ にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 30℃ にて 7 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 38 nm の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物（6）の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 24℃ において 240 ml であった。

実施例 1 と同様の方法で IR スペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンの IR スペクトル中では観測されていた、Ti-OH 基の吸収の消失が観測された。

次いで、攪拌機、還流冷却器、滴下槽および温度計を取りつけた反応器に、上記のゾル 100 g、水 353 g、アデカリアソープ SE-1025N（界面活性剤の商品名（日本国旭電化製）、25% 水溶液）2 g を投入し、反応器内の温度

## 1 2 2

を 8 0 ℃ に上げてから、メタクリル酸 6 g、アクリル酸ブチル 6 1 g、メタクリル酸メチル 7 0 g、アクリルアミド 1 . 2 g、水 8 0 g、アデカリアソープ S E - 1 0 2 5 N 2 . 7 g、p - スチレンスルホン酸ナトリウム 1 . 4 g、過硫酸アンモニウム 0 . 5 g を含む溶液を反応容中へ滴下槽より攪拌下 8 0 ℃ で 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、8 0 ℃ で 2 時間攪拌した。その後室温まで冷却し、2 5 % アンモニア水溶液を添加して反応器内容物の p H を 8 に調整してから、1 0 0 メッシュの金網で濾過して凝集物をろ去し、固形分 2 3 . 4 %、平均粒子径 9 5 n m の変性光触媒組成物（変性光触媒 - アクリル複合エマルジョン）を得た。

得られた変性光触媒組成物を用い、実施例 1 2 と同様の方法でガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について光触媒活性を評価したところ良好（◎）であった。

参考例 1 0 { 水に対して自己乳化性を有する S i - H 基含有ケイ素化合物（7）の合成 }

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、ジオキサン 5 0 g と、H M S - 3 0 1 - 1 0 0 G M（参考例 2 で使用したものと同一） 5 0 g を入れ、攪拌下 8 0 ℃ に昇温した。これにユニオックス M U S - 8（参考例 1 で使用したものと同一） 2 5 g と塩化白金（IV）酸六水和物の 5 重

1 2 3

量%イソプロパノール溶液 0.53 g をジオキサン 62.5 g に溶解した溶液を 80℃にて攪拌下約 1 時間かけて添加し、さらに 80℃にて 2 時間攪拌を続けた後室温にまで冷却することにより、Si-H 基含有ケイ素化合物 (7) {以降「化合物 (7)」と称する} を含む溶液を得た。

得られた化合物 (7) を含む溶液 4 g に水 100 g を加えると、わずかに白濁した分散液となった。また、この化合物 (7) を含む溶液 2.23 g にブチルセロソルブ 8 g を添加・混合した後、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 8 ml を添加すると、水素ガスが発生し、その体積は 21℃において 45.2 ml であった。この水素ガス生成量から求めた、化合物 (7) を含む溶液 1 g 当りの Si-H 基含量は 0.825 mmol/g (HMS-301-100 GM 1 g 当たりに換算した Si-H 基含量は約 3.1 mmol/g) であった。

参考例 11 {水に対して自己乳化性を有し、フルオロアルキル基を有する Si-H 基含有ケイ素化合物 (8) の合成}

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、メチルエチルケトン 50 g と、HMS-301-100 GM (参考例 2 で使用したものと同一) 50 g を入れ、攪拌下 60℃に昇温した。これにジクロロージシクロペンタジエニル-白金 (II) の 0.25% ジオキサン溶液 1.6 g を添加した後、ユニオックス MJS-8 (参考例 1 で使用したものと

## 1 2 4

同じ) 25 g をメチルエチルケトン 25 g に溶解した溶液を 60℃にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 60℃にて 30 分攪拌を続けた。これにパーフルオロオクチルエチレン 10 g とジクロロージシクロペンタジエニル-白金(Ⅱ)の 0.25% ジオキサン溶液 1.1 g をメチルエチルケトン 10 g に溶解した溶液を 60℃にて約 1 時間かけて添加し、さらに 60℃にて 8 時間攪拌を続けた後室温にまで冷却することにより、フルオロアルキル基を有する Si-H 基含有ケイ素化合物(8) {以降「化合物(8)」と称する}を含む溶液を得た。

得られた化合物(8)を含む溶液 4 g に水 100 g を加えると、わずかに白濁した分散液となった。また、この化合物(8)を含む溶液 1.094 g にブチルセロソルブ 8 g を添加・混合した後、1N 水酸化ナトリウム水溶液 8 ml を添加すると、水素ガスが発生し、その体積は 17℃において 25.5 ml であった。この水素ガス生成量から求めた化合物(8)を含む溶液 1 g 当りの Si-H 基含量は 0.962 mmol/g (HMS-301-100GM 1 g 当たりに換算した Si-H 基含量は約 3.31 mmol/g) であった。

参考例 12 (有機溶剤系アクリルコーティング剤の表面エネルギーの測定)

プラエース {有機溶剤系アクリルコーティング剤の商品名

(日本国武蔵塗料製)、固形分 50 重量% } をガラス板上に膜厚が 20  $\mu$ m となるようにキャストした後、室温で 2 日間乾燥し、50℃にて 3 日間加熱乾燥することにより、ガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成した。

得られた皮膜表面に対する、20℃における水の接触角は 84°であり、S e l l - N u m a n n の実験式から求めた、上記皮膜の表面エネルギーは 35.5 ダイン/cm (20℃) であった。

参考例 13 (水系アクリル-シリコンエマルジョンの表面エネルギーの測定)

比較例 2 で調製した、成膜助剤を含むアクリル-シリコンエマルジョンを用いて、参考例 12 と同様の方法でガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成した。

得られた皮膜表面に対する、20℃における水の接触角は 89°であり、S e l l - N u m a n n の実験式から求めた、上記皮膜の表面エネルギーは 31.5 ダイン/cm (20℃) であった。

#### 実施例 17

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、タイノック A-6 (実施例 1 で使用したものと同一) 400 g と、参考例 10 で得た化合物 (7) を含む溶液 10.3 g

## 1 2 6

を室温 30℃にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 30℃にて 3 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 17 nm の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物 (7) の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 16℃において 80 ml であった。

実施例 1 と同様の方法で IR スペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンの IR スペクトル中では観測されていた、 $\text{Ti}-\text{OH}$  基の吸収の消失が観測された。

得られたゾル 100 g にブチルセロソルブ 100 g を攪拌下室温 (23℃) で約 10 分かけて添加し、水をエバポレーターにて減圧除去した後、適量のブチルセロソルブを加え、固形分の含有量がゾルの全重量に対して 5.8 重量%となるようにすることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 25 nm の粒子を含むオルガノゾルを得た。

得られたオルガノゾルを用い、ガラス板上に膜厚が 2  $\mu\text{m}$  となるようにスプレーコーティングした後、50℃で 1 週間乾燥することにより、ガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成した。

得られた皮膜表面に対する、20℃における水の接触角は 95.6°であり、Seill-Numann の実験式から求めた上記皮膜の表面エネルギーは 26.5  $\text{ダイン}/\text{cm}$  (20℃) であった。

上記オルガノゾル 20 g を、プラエース (参考例 12 で使



用したものと同一) に攪拌下室温で約 10 分かけて添加することにより、変性光触媒組成物を得た。

得られた変性光触媒組成物を OHP フィルム上に膜厚が 20  $\mu\text{m}$  となるようにキャストし、室温で 2 日間乾燥した後、50  $^{\circ}\text{C}$  にて 3 日間加熱乾燥することにより、OHP フィルム表面に平滑な皮膜を形成させた。

この皮膜の断面におけるチタン原子の分布を、エネルギー分散型 X 線分光器を用いて測定した結果を図 2 に示す。

基材である OHP フィルムと皮膜との界面には酸化チタンは存在せず、皮膜内部から皮膜表面側 (上記界面の反対側) に向かって、酸化チタンの含有量が高まってゆくような分布となっていることが分かる。

また、この皮膜の表面について光触媒活性を評価したところ良好 (◎) であった。

#### 実施例 18

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、タイノック A-6 (実施例 1 で使用したものと同一) 300 g と、参考例 11 で得た化合物 (8) を含む溶液 15.5 g を室温 30  $^{\circ}\text{C}$  にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 30  $^{\circ}\text{C}$  にて 5 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 30 nm の変性酸化チタン酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物 (8) の反応に

に伴い水素ガスが発生し、その体積は 16℃において 140 ml であった。

実施例 1 と同様の方法で IR スペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンの IR スペクトル中では観測されていた、Ti-OH 基の吸収の消失が観測された。

得られたゾル 100 g にブチルセロソルブ 100 g を攪拌下室温（23℃）で約 10 分かけて添加し、水をエバポレーターにて減圧除去した後、適量のブチルセロソルブを加え、固形分の含有量がゾルの全重量に対して 7.1 重量%となるようにすることにより、ブチルセロソルブを分散媒とする非常に分散性の良好なオルガノゾルを得た。

得られたオルガノゾルを用い、実施例 17 と同様の方法で、ガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成した。

得られた皮膜表面に対する、20℃における水の接触角は 106.0°であり、Sell-Numann の実験式から求めた上記皮膜の表面エネルギーは 19.2 ダイン/cm（20℃）であった。

上記オルガノゾル 20 g を、プラエース（参考例 12 で使用したものと同じ）100 g に室温（23℃）で攪拌下室温で約 10 分かけて添加することにより、変性光触媒組成物を得た。

得られた変性光触媒組成物を OHP フィルム上に膜厚が 20 μm となるようにキャストし、室温で 2 日間乾燥した後、

50℃にて3日間加熱乾燥することにより、OHPフィルム表面に平滑な皮膜を形成させた。

この皮膜の断面におけるチタン原子の分布を、エネルギー分散型X線分光器を用いて測定した結果を図3に示す。

基材であるOHPフィルムと皮膜との界面には酸化チタンは存在せず、皮膜内部から皮膜表面側（上記界面の反対側）に向かって、酸化チタンの含有量が高まってゆくような分布となっていることが分かった。

また、この皮膜の表面について光触媒活性を評価したところ良好（◎）であった。

#### 実施例 1 9

比較例2で得た、成膜助剤が添加された成膜助剤を含むアクリル-シリコンエマルジョン100gに、実施例18で得たゾル19gを室温（23℃）で攪拌下において約10分かけて添加することにより、変性光触媒組成物を得た。

得られた変性光触媒組成物を用い、実施例18と同様の方法でOHPフィルム表面に平滑な皮膜を形成させた。

この皮膜の断面におけるチタン原子の分布を、エネルギー分散型X線分光器を用いて測定した結果、皮膜内部から皮膜表面側（上記界面の反対側）に向かって、酸化チタンの含有量が高まってゆくような分布となっていることが確認された。

また、この皮膜の表面について光触媒活性を評価したところ

ろ良好 (◎) であった。

#### 比較例 8

プラエース (参考例 1 2 で使用したものと同じ) を用い、実施例 1 8 と同様の方法で O H P フィルム表面に平滑な皮膜を形成させた。

しかし得られた皮膜表面において、光触媒活性は全く認められなかった (×)。

#### 比較例 9

K S - 2 4 7 { ア ナ ターゼ型酸化チタンオルガノゾルの商品名 (日本国テイカ製)、平均粒子径 6 n m (カタログ記載値)、ミセル径 3 0 ~ 6 0 n m (カタログ記載値)、固形分 1 5 重量% } を用い、ガラス板上に膜厚が 0 . 5  $\mu$  となるようにスプレーコーティングした後、5 0 °C で 1 週間乾燥し、ガラス板表面に皮膜を形成させた。

得られた皮膜表面に対する、2 0 °C における水の接触角は 6 9 . 8 ° であり、S e l l - N u m a n n の実験式から求めた上記皮膜の表面エネルギーは 4 8 . 0 ダイン / c m ( 2 0 °C ) であった。

次いで、上記 K S - 2 4 7 8 g を、プラエース (参考例 1 2 で使用したものと同じ) 1 0 0 g に攪拌下室温 ( 2 3 °C ) で約 1 0 分かけて添加し、得られた組成物を用いて、

実施例 1 8 と同様の方法で O H P フィルム表面に平滑な皮膜を形成させた。

この皮膜の断面におけるチタン原子の分布を、エネルギー分散型 X 線分光器を用いて測定した結果、チタン原子の分布はランダムであり、皮膜内部から皮膜表面側（上記界面の反対側）に向かって、酸化チタンの含有量が高まってゆくような分布は観察されなかった。

また、この皮膜の表面について光触媒活性を評価したところ不良（×～△）であった。

#### 比較例 1 0

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、S T - 0 1（比較例 4 で使用したものと同一）3 0 g とトルエン 1 2 0 g を入れ、攪拌下 5 0 ℃ に昇温したが、反応器内容物中の粒子は液体媒体中に分散せず沈降してしまい、ゾルにはならなかった。

これに参考例 1 0 で得た化合物（7）を含む溶液 1 2 . 9 g を攪拌下 5 0 ℃ にて約 3 0 分かけて添加し、さらに 5 0 ℃ にて 3 時間攪拌を続けることにより、変性光触媒分散液を得た。この時、化合物（7）の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 1 9 ℃ において 7 0 m l であった。得られた変性光触媒分散液は、変性光触媒粒子が液体媒体中に分散した状態のまま保持されず、経時的に沈降する不安定な分散液であ

った。

得られた変性光触媒分散液から液体媒体を50℃にて減圧除去し、得られた変性酸化チタン粉末を、赤外線吸収スペクトル測定用試料作成用錠剤成型器に入れ、圧力750 kg/cm<sup>2</sup>で圧縮し、ペレットを作成した。得られたペレットの表面に対する、20℃における水の接触角は93.0°であり、Sellmanの実験式から求めた上記ペレットの表面エネルギーは28.4ダイン/cm(20℃)であった。

次いで、上記変性酸化チタン粉末1.2gを、プラエース(参考例12で使用したものと同じ)100gに攪拌下室温(23℃)で添加することにより、組成物を得た。

得られた組成物を用いて、実施例17と同様の方法で、OHPフィルム表面に皮膜を形成させた。

この皮膜の断面におけるチタン原子の分布を、エネルギー分散型X線分光器を用いて測定した結果、Tiの分布はランダムであり、相当量の酸化チタンがOHPフィルムに接触していることが観察された。

また、この皮膜の表面について光触媒活性を評価したところ不良(×～△)であった。

参考例14 {環状酸無水物基を有するSi-H基含有ケイ素化合物(9)の合成}

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、ジオキサン 168 g と KF 9901（参考例 1 で使用したものと同じ）100 g を入れ、攪拌下 80℃ に昇温した。これにユニオックス MUS-8（参考例 1 で使用したものと同じ）50 g、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 28 g 及び塩化白金（IV）酸六水和物の 5 重量% イソプロパノール溶液 1.1 g をジオキサン 100 g に溶解した溶液を 80℃ にて攪拌下約 1 時間かけて添加し、さらに 80℃ にて 2 時間攪拌を続けた後室温にまで冷却することにより、環状酸無水物基を有する Si-H 基含有ケイ素化合物（9）〔以降「化合物（9）」と称する〕を含む溶液を得た。

得られた化合物（9）を含む溶液 1.4 g にブチルセロソルブ 8 g を添加・混合した後、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 8 ml を添加すると、水素ガスが発生し、その体積は 21℃ において 35.8 ml であった。この水素ガス生成量から求めた、化合物（9）を含む溶液 1 g 当りの Si-H 基含量は 1.02 mmol / g（KF 9901 1 g 当たりに換算した Si-H 基含量は約 4.5 mmol / g）であった。

参考例 15 { 分光増感基を有する Si-H 基含有ケイ素化合物（10）の合成 }

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、

## 1 3 4

参考例 1 4 で得た化合物 ( 9 ) を含む溶液 3 0 g を入れ、これに 2 , 4 - ジニトロフェニルヒドラジン 0 . 2 3 g をテトラヒドロフラン 2 2 . 7 g に溶解した溶液を 2 0 ℃ にて攪拌下約 3 0 分かけて添加し、さらに 2 0 ℃ にて 3 時間攪拌を続けることにより分光増感基を有する S i - H 基含有ケイ素化合物 ( 1 0 ) { 以降「化合物 ( 1 0 ) 」と称する } を含む溶液を得た。

実施例 2 0 { 環状酸無水物基を有する S i - H 基含有化合物 ( 9 ) を用いる、変性光触媒ゾルの調製 }

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、S T S - 0 2 ( 実施例 5 で使用したものと同一 ) 2 0 0 g と水 1 0 0 g を入れ、攪拌下 3 0 ℃ に加温した。これに参考例 1 4 で得た化合物 ( 9 ) を含む溶液 3 0 g を 3 0 ℃ にて攪拌下約 3 0 分かけて添加し、さらに 3 0 ℃ にて 3 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 2 9 n m の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物 ( 9 ) の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 2 0 ℃ において 1 1 2 m l であった。

実施例 1 と同様の方法で I R スペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンの I R スペクトル中では観測されていた、T i - O H 基に基づく吸収の消失が観測された。



## 実施例 2 1

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、STS-02（実施例 5 で使用したものと同じ）100 g と水 50 g を入れ、攪拌下 30℃ に加温した。これに参考例 15 で得た化合物（10）を含む溶液 26 g を 30℃ にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 30℃ にて 3 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 36 nm のオレンジ色の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物（10）の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 20℃ において 110 ml であった。

実施例 1 と同様の方法で IR スペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンの IR スペクトル中では観測されていた、Ti-OH 基に基づく吸収の消失が観測された。

得られたゾルを用い、実施例 1 と同様の方法でガラス板表面に透明（オレンジ色）で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、太陽光照射前後の親水性又は疎水性の変化を評価した。結果を表 4 に示す。

## 実施例 2 2

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、実施例 20 で得たゾル 10.0 g を入れ、これに 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン 0.07 g をテトラヒドロフラン 7 g に溶解した溶液を攪拌下 20℃ にて約 30 分かけて添加し、

## 1 3 6

さらに 20℃にて 3 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 33 nm のオレンジ色の変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。

得られたゾルを用い、実施例 1 と同様の方法でガラス板表面に透明（オレンジ色）で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、太陽光照射前後の親水性又は疎水性の変化を評価した。結果を表 4 に示す。

## 参考比較例 1

実施例 20 で得たゾルを用い、実施例 1 と同様の方法でガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、太陽光照射前後の親水性又は疎水性の変化を評価した。結果を表 4 に示す。

表 4 太陽光照射前後の、皮膜表面の親水性又は疎水性の変化

項目	実施例 21	実施例 22	参考比較例 1
水の接触角 (光照射前)	76.7°	77.0°	80.7°
水の接触角 (光照射 3 時間後)	26.9°	39.1°	76.2°

参考例 16 {分光増感基を有する Si-H 基含有ケイ素化合物 (11) の合成}

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、

1 3 7

4-アミノフルオレセイン 10 g とジオキサン 1400 g を入れ、これにアリルイソシアネート 2.4 g をジオキサン 22.6 g に溶解した溶液を、攪拌下 30℃ にて約 30 分かけて添加し、さらに 30℃ で 5 時間攪拌した。得られた反応混合物に、KF 9901（参考例 1 で使用したものと同じ）500 g を添加し、攪拌下 80℃ に昇温した。これにユニオックス MUS-8（参考例 1 で使用したものと同じ）1370 g と塩化白金（IV）酸六水和物の 5 重量% イソプロパノール溶液 5 g をジオキサン 1370 g に溶解した溶液を 80℃ にて約 1 時間かけて添加し、さらに 80℃ にて 2 時間攪拌を続けた後室温にまで冷却することにより分光増感基を有する Si-H 基含有ケイ素化合物（11）〔以降「化合物（11）」と称する〕を含む溶液を得た。

得られた化合物（11）を含む溶液 4 g に水 100 g を加えると、均一透明で蛍光色を持った水溶液となった。また、この化合物（11）を含む溶液 4 g にブチルセロソルブ 8 g を添加・混合した後、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 8 ml を添加すると、水素ガスが発生し、その体積は 23℃ において 33 ml であった。この水素ガス生成量から求めた、化合物（11）を含む溶液 1 g 当りの Si-H 基含量は 0.32 mmol/g（KF 9901 1 g 当りに換算した Si-H 基含量は約 3.1 mmol/g）であった。

## 実施例 2 3

還流冷却器、温度計および攪拌装置を取りつけた反応器に、タイノック A-6（実施例 1 で使用したものと同じ）200 g を入れ、これに参考例 16 で得た化合物（11）を含む溶液 12.5 g を 30℃ にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 30℃ にて 3 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均粒子径 23 nm の蛍光色を有する変性酸化チタン粒子を含有するゾルを得た。この時、化合物（11）の反応に伴い水素ガスが発生し、その体積は 23℃ において 120 ml であった。

実施例 1 と同様の方法で IR スペクトルを測定したところ、変性前の酸化チタンの IR スペクトル中では観測されていた、 $\text{Ti}-\text{OH}$  基に基づく吸収の消失が観測された。

得られたゾルを用い、実施例 1 と同様の方法でガラス板表面に透明（黄色～緑色）で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線をほとんど含まない光の照射前後の親水性又は疎水性の変化を評価した。結果を表 5 に示す。

## 参考比較例 2

実施例 1 において、ガラス板表面に形成した皮膜の表面について、紫外線をほとんど含まない光の照射前後の親水性又は疎水性の変化を評価した。結果を表 5 に示す。

## 比較例 1 1

タイノック A-6（実施例 1 で使用したのと同じ）を用い、ガラス板上に膜厚が 0.5  $\mu$ m となるようにスプレーコーティングした後、室温で 1 週間乾燥することにより、ガラス板表面に透明で平滑な皮膜を形成し、この皮膜の表面について、紫外線をほとんど含まない光の照射前後の親水性又は疎水性の変化を評価した。結果を表 5 に示す。

表 5 紫外線をほとんど含まない光の照射前後の、皮膜表面の親水性又は疎水性の変化

項目	実施例 2 3	参考比較例 2	比較例 1 1
水の接触角 (光照射前)	25.7°	37.0°	15.7°
水の接触角 (光照射 24 時間後)	102.9°	38.3°	16.2°

## 産業上の利用可能性

本発明の変性光触媒ゾル、および該変性光触媒ゾルと機能性物質とを包含する変性光触媒組成物を用いて、基材の表面に変性光触媒を含む皮膜を形成させると、変性光触媒は、その活性を損なうことなく、穏和な条件下で、基材の表面に強固に固定化される上、形成された皮膜や、上記の皮膜によって被覆された基材が変性光触媒の作用で劣化することがない。そのうえ、上記の皮膜は透明性、耐久性、耐汚染性、硬度等に優れているので、種々の基材の表面への汚れの付着防止や曇りの防止等において極めて有用である。

また本発明の機能性複合体および成形体は、その表面において変性光触媒が十分な効果を示すため、表面への汚れの付着や曇りが効果的に防止される。

## 請 求 の 範 囲

1. 液体媒体に分散された変性光触媒粒子を包含してなる変性光触媒ゾルであって、

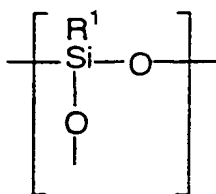
該変性光触媒粒子は、光触媒粒子を、式(1)で表されるモノオキシジオルガノシラン単位、式(2)で表されるジオキシオルガノシラン単位、及び式(3)で表されるジフルオロメチレン単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造単位を有する化合物類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の変性剤化合物を用いて変性処理することによって得られ、

該変性光触媒粒子の平均粒子径が、体積平均粒子径で、800nm以下であることを特徴とする変性光触媒ゾル。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は各々独立して水素原子、直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、又は置換されていないか又は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6～20のアリール基を表す)、

1 4 2



( 2 )

[式中、 $\text{R}^1$ は式(1)で定義した通りである]、及び



2. 該光触媒粒子の変性処理前の平均粒子径が、体積平均粒子径で、200nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の変性光触媒ゾル。

3. 該変性光触媒粒子の該変性剤化合物に由来する部分を除いた部分の平均粒子径が、体積平均粒子径で、200nm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の変性光触媒ゾル。

4. 30℃で100日間静置保存した際に、該変性光触媒粒子の平均粒子径を、体積平均粒子径で、800nm以下で保つことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の変性光触媒ゾル。



5. 該変性剤化合物が、分光増感基を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の変性光触媒ゾル。

6. 該変性剤化合物が、エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、酸無水物基、ケト基、カルボキシル基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、エステル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の変性光触媒ゾル。

7. 該変性剤化合物が、ヒドラジン残基及びケト基からなる群より選ばれる少なくとも1つの反応性基を含有することを特徴とする請求項6に記載の変性光触媒ゾル。

8. 該変性剤化合物が、水中で自己乳化性又は溶解性を示す化合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の変性光触媒ゾル。

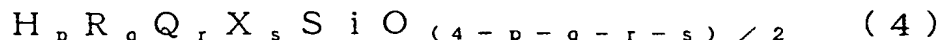
9. 該変性剤化合物が、少なくとも1つの水素原子が結合した少なくとも1つのケイ素原子を包含する化合物であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の変性光触媒ゾル。

ル。

10. 該光触媒粒子の該変成剤化合物による該変性処理を、ケイ素原子に結合した該水素原子に対して脱水素縮合活性を有する脱水素縮合触媒の存在下で行うことを特徴とする請求項9に記載の変性光触媒ゾル。

11. 該脱水素縮合触媒が少なくとも1種の白金族の金属又はその化合物を包含することを特徴とする請求項10に記載の変性光触媒ゾル。

12. 該変性剤化合物が、式(4)で表される平均組成を有するケイ素化合物であることを特徴とする請求項9～11のいずれかに記載の変性光触媒ゾル。



[式中、

Rは、直鎖状または分岐状の炭素数1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、及び置換されていないか又は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されている炭素数6～20のアリール基からなる群より選

1 4 5

ばれる少なくとも 1 つの炭化水素基を表し、

Q は、

- ①直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 30 個のアルキル基、炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、置換されていないか又は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの置換基で置換されている炭素数 6 ～ 20 のアリール基、及び炭素数 1 ～ 30 のフルオロアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの疎水性基、
  - ②カルボキシル基及びその塩、リン酸基及びその塩、スルホン酸基及びその塩、及びポリオキシアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの親水性基、
  - ③エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、酸無水物基、ケト基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、水酸基、アミノ基、環状カーボネート基、及びエステル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの反応性基、及び
  - ④少なくとも 1 つの分光増感基、
- からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの機能性付与基を含有する基を表し、

X は、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、水酸基、ヒドロキシイミノ基、エノキシ基、アミノ基、アミド基、炭素数 1 ～ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、及びハロ

## 1 4 6

ゲン原子からなる群より選ばれる少なくとも1つの加水分解性基を表し、

$$0 < p < 4、$$

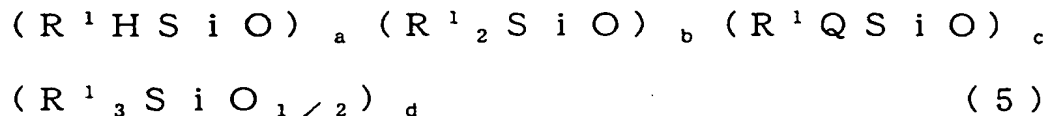
$$0 < q < 4、$$

$$0 \leq r < 4、$$

$$0 \leq s < 2、及び$$

$$(p + q + r + s) < 4である。]$$

1 3. 該ケイ素化合物が、式(5)で表される化合物であることを特徴とする請求項12に記載の変性光触媒ゾル。



[式中、 $R^1$ は式(1)で定義した通りであり、 $Q$ は式(4)で定義した通りであり、

$a$ は1以上の整数であり、

$b、c$ は0又は1以上の整数であり、

$(a + b + c) \leq 10000$ であり、そして

$d$ は0又は2であり、但し、 $(a + b + c)$ が2以上の整数であり且つ $d = 0$ の場合、式(5)で表される化合物は環状シリコン化合物であり、 $d = 2$ の場合、式(5)で表される化合物は鎖状シリコン化合物である。]

1 4 . 請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の変性光触媒ゾルと機能性物質とを含む変性光触媒組成物。

1 5 . 該機能性物質が樹脂であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の変性光触媒組成物。

1 6 . 該樹脂がシリコーン系樹脂及びフッ素系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 5 に記載の変性光触媒組成物。

1 7 . 該変性光触媒ゾルが請求項 6 に記載の変性光触媒ゾルであって、該樹脂が、該変性光触媒ゾルが有する反応性基に対して反応性を有することを特徴とする請求項 1 5 に記載の変性光触媒組成物。

1 8 . 該変性光触媒ゾルが請求項 7 に記載の変性光触媒ゾルであって、該機能性物質がポリカルボニル化合物及びポリヒドラジン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの化合物であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の変性光触媒組成物。

1 9 . 該機能性物質が樹脂塗料であることを特徴とする請求

## 1 4 8

項 1 4 に記載の変性光触媒組成物。

2 0 . 該機能性物質が該変性光触媒ゾル中の変性光触媒粒子より表面エネルギーが大きい化合物であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の変性光触媒組成物。

2 1 . 該機能性物質が該変性光触媒ゾル中の変性光触媒粒子より表面エネルギーが大きい樹脂を含有する塗料組成物であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の変性光触媒組成物。

2 2 . 請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の変性光触媒ゾルから液体媒体を除去して得られる、平均粒子径が、体積平均粒子径で、8 0 0 n m 以下の変性光触媒粒子と、機能性物質とを含む変性光触媒組成物。

2 3 . 該機能性物質が該変性光触媒粒子より表面エネルギーが大きい化合物であることを特徴とする請求項 2 2 に記載の変性光触媒組成物。

2 4 . 該機能性物質が該変性光触媒粒子より表面エネルギーが大きい樹脂を含有する塗料組成物であること特徴とする請求項 2 2 に記載の変性光触媒組成物。

25. 請求項1～13のいずれかに記載の変性光触媒ゾルの存在下、ビニル化合物及び加水分解性シラン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を重合することによって製造される変性光触媒－樹脂複合組成物。

26. 請求項1～13のいずれかに記載の変性光触媒ゾルを含む皮膜が基材上に形成されてなる機能性複合体。

27. 請求項14～18のいずれかに記載の変性光触媒組成物を成形して得られる成形体。

28. 請求項14～19のいずれかに記載の変性光触媒組成物を含む皮膜が基材上に形成されてなる機能性複合体。

29. 請求項20に記載の変性光触媒組成物を成形して得られる、変性光触媒の分布について異方性を有する成形体。

30. 請求項20又は21に記載の光触媒組成物を含む皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体であって、該皮膜が変性光触媒の分布について異方性を有することを特徴とする機能性複合体。

31. 請求項22に記載の変性光触媒組成物を成形して得ら

れる成形体。

32. 請求項22に記載の変性光触媒組成物を含む皮膜が基材上に形成されてなる機能性複合体。

33. 請求項23に記載の変性光触媒組成物を成形して得られる、変性光触媒の分布について異方性を有する成形体。

34. 請求項23又は24に記載の光触媒組成物を含む皮膜を基材上に形成して得られる機能性複合体であって、該皮膜が変性光触媒の分布について異方性を有することを特徴とする機能性複合体。

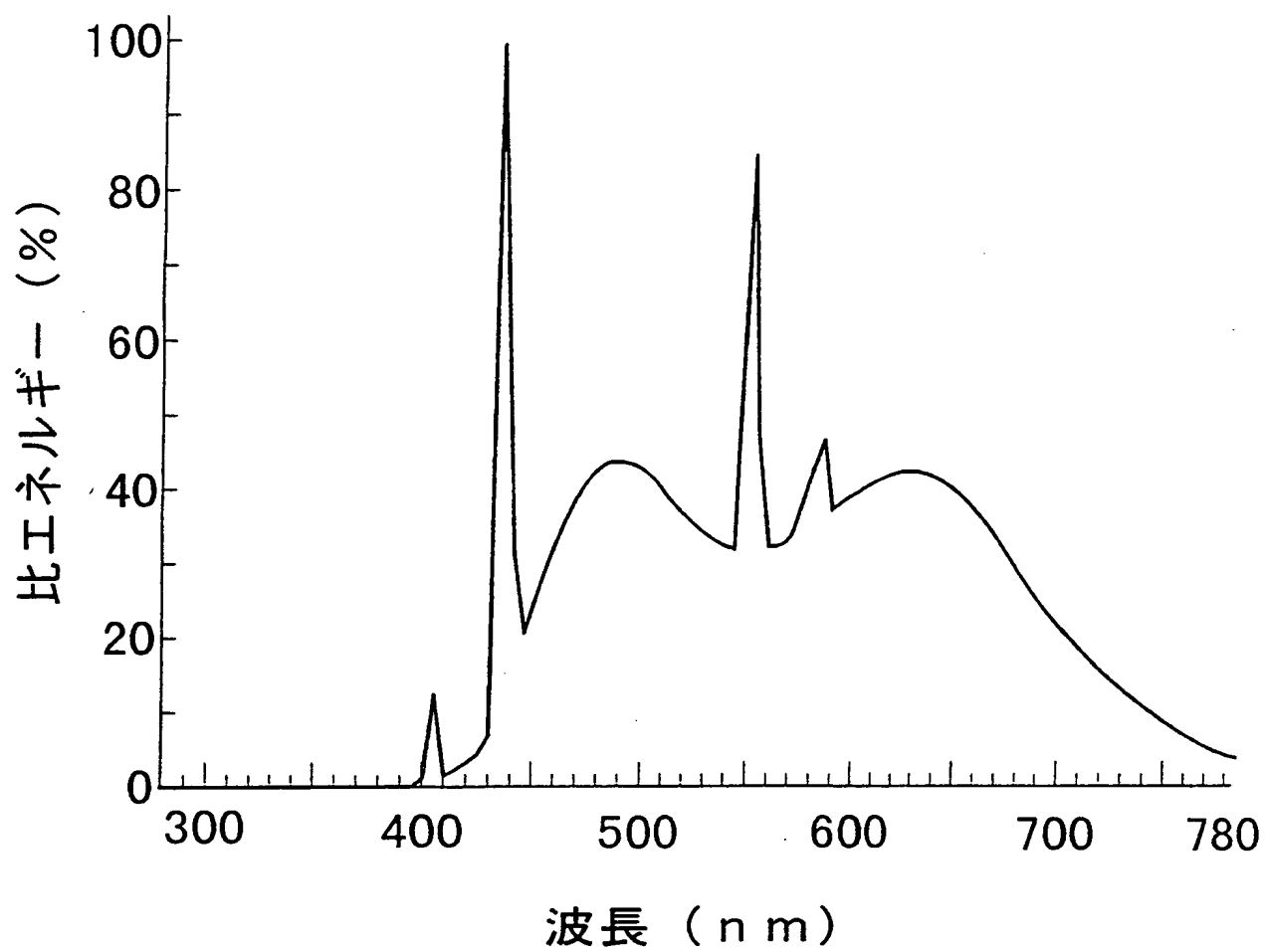
35. 請求項25に記載の変性光触媒－樹脂複合組成物を成形して得られる成形体。

36. 請求項25に記載の変性光触媒－樹脂複合組成物を含む皮膜が基材上に形成されてなる機能性複合体。



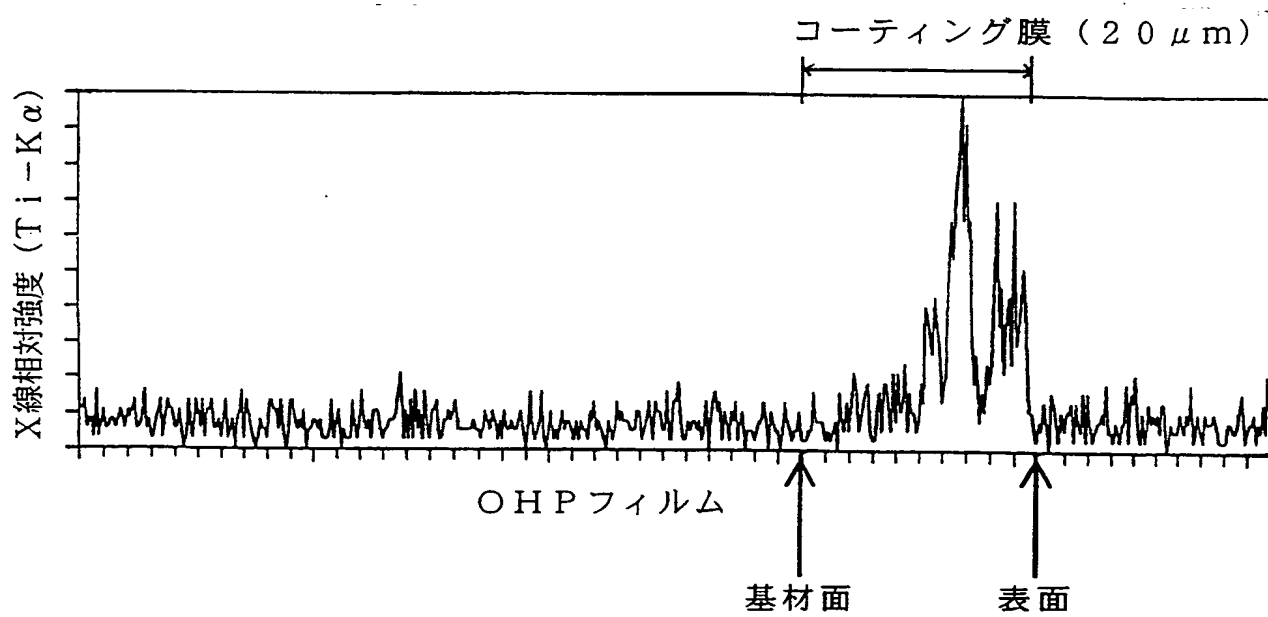
1/3

FIG.1



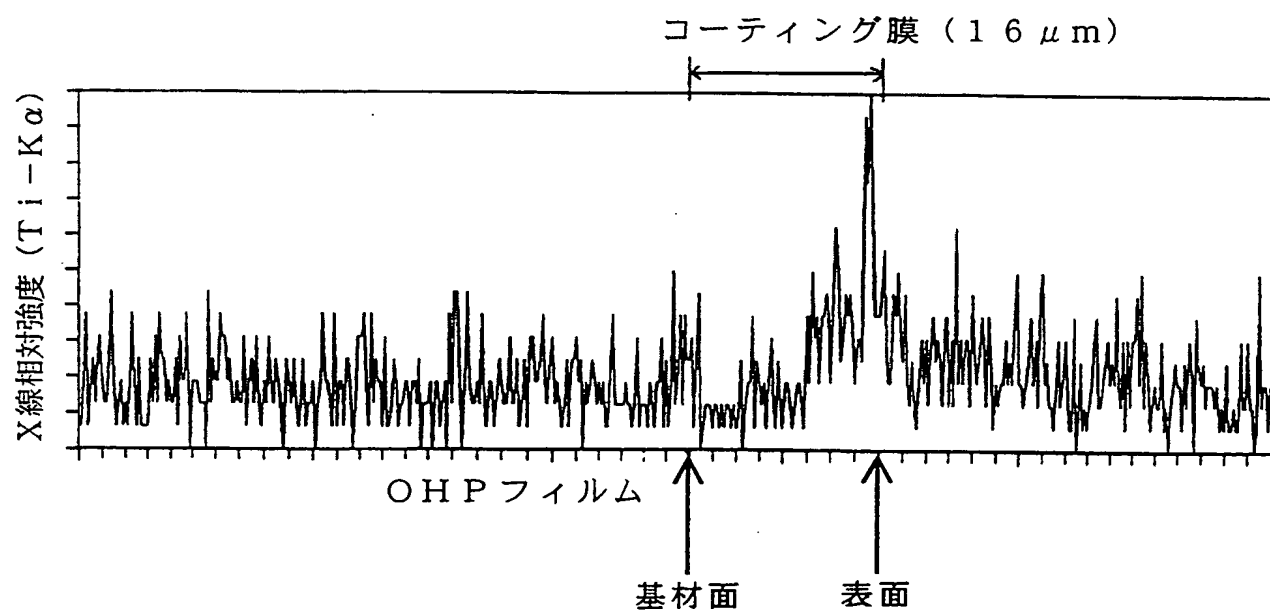
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

FIG.2



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

FIG.3



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06522

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J 35/02, C09D 183/04, 5/00, 201/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J 21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Keisai Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-183062, A (JSR Corporation), 07 July, 1998 (07.07.98), Full text (Family: none)	1-4, 6, 14-17, 19 -21, 25-36
P, A	JP, 10-337478, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 22 December, 1998 (22.12.98), Claims (Family: none)	1-36
A	JP, 7-149520, A (Hoya Corporation), 13 June, 1995 (13.06.95), Claims (Family: none)	1-36
A	JP, 9-25123, A (Natl Inst. for Res. in Inorg. Mater.), 28 January, 1997 (28.01.97), Claims (Family: none)	1-36

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 February, 2000 (15.02.00)

Date of mailing of the international search report  
22 February, 2000 (22.02.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 35/02, C09D 183/04, 5/00, 201/10

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 21/00-38/74

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-183062, A (ジェイエスアール株式会社) 7. 7月. 1998 (07. 07. 98), 全文 (ファミリーなし)	1-4, 6, 14-17, 19-21, 25-36
P, A	JP, 10-337478, A (住友金属工業株式会社) 22. 12月. 1998 (22. 12. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-36
A	JP, 7-149520, A (ホーヤ株式会社) 13. 6月. 1995 (13. 06. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-36
A	JP, 9-25123, A (科学技術庁無機材質研究所長) 28. 1月. 1997 (28. 01. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-36

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 02. 00

国際調査報告の発送日

22 February 2000 (22.02.00)

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝



4 G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**